

Partenariat 2012.



Prise en compte de la biodisponibilité des métaux selon la DCE

Guide méthodologique

Version 1

Karine TACK, INERIS

Novembre 2012

Contexte de programmation et de réalisation

Le travail présenté dans ce rapport a été effectué en 2012 et a été co-financé dans le cadre de la convention liant l'INERIS à l'Onema (action 18) et par le ministère en charge de l'écologie dans le cadre du financement des programmes 190.

Les auteurs

Karine TACK
Ingénieur de l'Unité Innovation pour la Mesure
Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA)
Direction des Risques Chroniques (DRC)
Karine.tack@ineris.fr

Institut National de l'Environnement industriel et des Risques (INERIS)
Parc Technologique Alata – B.P. n°2 – 60 550 Verneuil-en-Halatte

Les correspondants

Onema : *Olivier PERCEVAL*
Olivier.perceval@onema.fr

GE BLM : K. Tack, Sandrine Andres, Laure Geoffroy, Maxime Beauchamp, Laurent Letinois (INERIS), Olivier Perceval (ONEMA), Laureline Février, Rodolphe Gilbin (IRSN), Jean-Louis Gonzalez (IFREMER), Catherine Gourlay-Francé (Cemagref), Cédric Halkett (Agence de l'eau Artois-Picardie), Tiffany Desbois (MEEDDM/DEB), et Philippe Ciffroy, Rayna Charlatchka ((EDF R&D)

Référence du document : DRC-12-126834-07511A

Approbation INERIS	Approbation ONEMA
Nicolas ALSAC Responsable du pôle CARA Direction des Risques Chroniques	Olivier Perceval Chargé de mission écotoxicologie ONEMA-DAST

Droits d'usage :	<i>Diffusion externe</i>
Couverture géographique :	<i>Nationale</i>
Niveau géographique :	<i>Masse d'eau</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels & experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

**Prise en compte de la biodisponibilité des métaux selon la DCE – Guide
méthodologique**

Version 1
Karine TACK

SOMMAIRE

Résumé	6
Synthèse pour l'action opérationnelle	10
1 Avant-propos	12
2 Glossaire et définitions	16
3 Contexte et objectifs	17
3.1 Contexte	17
3.2 Objectifs	17
3.3 Contenu du guide méthodologique	17
4 Méthodologie pour la prise en compte de la biodisponibilité	18
4.1 Contexte réglementaire.....	18
4.1.1 Actions des Agences de l'Eau	18
4.1.2 Normes de Qualité Environnementales	18
4.2 Méthodologie mise en œuvre pour le cuivre, le nickel et le zinc	19
4.3 Méthodologie mise en œuvre pour le cadmium.....	22
4.4 Méthodologie mise en œuvre pour le plomb.....	24
4.5 Cas du chrome, de l'arsenic et du mercure.....	25
4.6 Essai d'applicabilité de la méthodologie aux masses d'eau françaises	25
5 Résultats de l'étude préliminaire à l'élaboration de la méthodologie	27
5.1 Objectifs	27
5.2 Les modèles de biodisponibilité	28
5.2.1 Modèle de ligands biotiques : 'user-friendly' Biotic Ligand Model	28
5.2.2 Modèle BLM complet pour le cuivre.....	28
5.2.3 Modèles BLM de Deltares.....	29
5.2.4 Prise en compte de la biodisponibilité pour le plomb.....	30
5.3 Choix des stations et des bassins hydrographiques étudiés	30
5.3.1 Bases de données – Données exploitées	31
5.3.2 Etude de la distribution des données de surveillance	32
5.3.3 Masses d'eau étudiées pour la biodisponibilité	32
5.3.4 Représentation géographique (SIG).....	34
5.4 Analyses statistiques et sélection des données.....	34
5.4.1 Paramètres physico-chimiques - Modalités de calcul.....	34
5.4.2 Métaux - Modalités de calcul.....	35
5.5 Résultats.....	36
5.5.1 Gammes de variation des paramètres physico-chimiques	36
5.5.1.1 pH.....	36
5.5.1.2 calcium	37
5.5.1.3 Carbone organique dissous.....	38
5.5.2 Gammes de variation des métaux	39
5.5.2.1 Arsenic	39
5.5.2.2 Cadmium	41
5.5.2.3 Chrome	44
5.5.2.4 Cuivre	46
5.5.2.5 Mercure.....	47
5.5.2.6 Nickel	49
5.5.2.7 Plomb.....	51
5.5.2.8 Zinc	53
5.5.2.9 Conclusion	55

5.6	Résultats obtenus pour la biodisponibilité.....	56
5.6.1	Cas du cuivre, du nickel et du zinc	56
5.6.1.1	Choix et localisation des stations de surveillance	56
5.6.1.2	Etude de la variation des facteurs de biodisponibilité (BioF) et des concentrations biodisponibles pour les masses d'eau des Agences Rhin-Meuse et Loire-Bretagne	62
5.6.1.3	Calcul des Biof – Cas des paramètres physico-chimiques hors gammes.....	69
5.6.1.4	Calcul des Biof – Cas des paramètres physico-chimiques manquants	70
5.6.1.5	Calcul des BioF – Utilisation des moyennes annuelles	72
5.6.2	Cas du cadmium.....	74
5.6.3	Cas du plomb.....	74
5.7	Conclusion, recommandations et perspectives.....	75
5.7.1	Conclusions	75
5.7.2	Recommandations	76
5.7.3	Perspectives	77
6	Annexes	78
	Annexe 1 : Exemple de feuille de calcul du modèle BLM Biomet®	78
	Annexe 2 : Liste des stations	79
	Annexe 3 : Moyenne des BioF	82
	Annexe 4 : Graphes valeurs manquantes	84
	Annexe 5 : Impact de l'utilisation des valeurs moyennes dans les BLM.....	91
	Annexe 6 : Résultats obtenus pour la biodisponibilité du cadmium	92
	Annexe 7 : Résultats obtenus pour la biodisponibilité du plomb	96

Résumé

Le bon état des masses d'eau de surface et souterraines, est l'objectif fixé par la Directive Cadre Eau (DCE). Chaque masse d'eau de surface fait l'objet d'une évaluation de son état écologique et de son état chimique qui permettent d'apprécier la qualité des eaux et des milieux aquatiques. L'évaluation de l'état chimique des masses d'eau consiste à comparer les concentrations mesurées de contaminants aux normes de qualité environnementale (NQE), NQE-MA (moyenne annuelle) et NQE-CMA (concentration maximum admissible) qui ont été fixées par la directive fille du 16 décembre 2008 (2008/105/CE). Selon cette directive fille, pour les métaux, les États membres peuvent, lors de l'évaluation des résultats obtenus au regard des NQE, tenir compte des concentrations de fond naturelles pour les métaux et leurs composés, si elles ont un impact sur l'établissement de la conformité avec la valeur fixée dans les NQE. Ils peuvent aussi considérer la dureté, le pH ou d'autres paramètres liés à la qualité de l'eau qui affectent la biodisponibilité des métaux.

La biodisponibilité des métaux peut être modélisée. L'étude menée par l'INERIS en 2009 a consisté à comparer les résultats de modélisation obtenus par deux types de modèle : un modèle BLM (Biotic Ligand Model) complet élaboré pour des expositions aiguës aux métaux et un modèle BLM dit de « screening », modèle simplifié, applicable dans le cas d'expositions chroniques. Les paramètres d'entrée de ces modèles ont également été critiqués. Les résultats ont été comparés aux normes de qualité existantes à ce jour.

A l'issue de ces différents tests, un certain nombre de limites et d'avantages sont ressortis. Des recommandations ont également pu être émises quant aux méthodes d'analyses à utiliser pour les paramètres d'entrée des modèles et à une utilisation étendue des modèles (passage d'un bassin hydrographique à l'échelle du territoire...). Un certain nombre de questions ont également été soulevées quant à la prise en compte de la biodisponibilité par les gestionnaires des masses d'eau.

En 2010, un groupe national d'experts a été mis en place par l'INERIS et l'ONEMA afin de mener une réflexion commune sur la méthodologie à suivre pour la prise en compte de la biodisponibilité des métaux dans l'évaluation de la qualité des masses d'eau.

Différents organismes français de recherche et/ou d'appui de différents ministères étaient représentés dans ce groupe : INERIS, Cemagref maintenant IRSTEA, Ifremer, IRSN ainsi qu'un représentant des gestionnaires de l'eau, l'Agence Artois-Picardie. EDF était également présent car tout particulièrement impacté par la mise en place de cette réglementation. Un représentant de la Direction de l'Eau et de la Biodiversité du Ministère et de l'ONEMA ont également contribué aux échanges de ce groupe.

L'objectif de ce groupe était la rédaction d'un guide méthodologique permettant la prise en compte de la biodisponibilité, basé sur les réflexions de ce groupe mais également sur les travaux réalisés par d'autres pays européens comme la Grande-Bretagne (Environment Agency, 2009)¹ ou les Pays-Bas [Deltares, 2010 ; Verschoor *et al.*, 2011]^{2,3} ou sur les travaux d'organismes tels qu'Eurométaux ou Eurocopper. En effet, ceux-ci ont été particulièrement impliqués dans la création de modèles BLM, complets ou simplifiés. Un certain nombre de modèles ont été testés sur les masses d'eaux britanniques comme sur celles des Pays-Bas. Toutefois, la nature des bassins hydrogéologiques comme celles des pressions anthropiques ou bien les stratégies de surveillance étant très différentes d'un pays à l'autre, le fait que certains modèles aient pu être validés pour certains pays européens ne garantissaient pas que les outils soient directement utilisables en France.

C'est pourquoi l'élaboration de ce guide a nécessité un certain nombre d'actions menées par l'INERIS, en concertation avec les membres du groupe d'experts afin de vérifier, valider ou invalider les approches envisagées par les autres pays de la communauté européenne pour gérer la biodisponibilité des métaux dans les eaux françaises.

¹ Environment Agency 2009; Using biotic ligand model to help implement environmental quality standards for metals under the Water Framework Directive. Scientific report, 2009

² Deltares 2010 ; Biotic ligand models : availability, performance and applicability for water quality assessment, Scientific report, 2010.

³ A.J. Verschoor, J.P.M Vinck, G.R. de Snoo and M.G. Vijver; Environmental Science and Technology; 45 (2011) 6049 – 6056

Les métaux étudiés sont ceux pris en compte dans l'évaluation de l'état écologique, cuivre (Cu), chrome (Cr), zinc (Zn) et arsenic (As) et les métaux pris en compte dans l'évaluation de l'état chimique cadmium (Cd), plomb (Pb), Nickel (Ni) et mercure (Hg).

La biodisponibilité a été déterminée à l'aide du modèle de ligands biotique Biomet®, le « user-friendly model », qui a été mis en œuvre sur un certain nombre de stations de mesure des bassins Loire-Bretagne et Rhin-Meuse.

Un logigramme détaillant la marche à suivre lors de l'évaluation de la qualité des masses d'eau a été élaboré. La réalisation de ce logigramme repose sur les travaux réalisés par l'INERIS. Ces travaux ont permis de proposer des alternatives lorsque les valeurs des paramètres physico-chimiques sont hors des gammes de validation du modèle BLM ou manquantes aux jours de mesure des métaux. Ce premier logigramme a été élaboré pour les métaux pour lesquels un modèle BLM existe (Cu, Ni et Zn). Un second logigramme est également proposé pour le cadmium pour lequel la NQE à utiliser dépend de la dureté de l'eau. Pour le plomb, c'est le carbone organique dissous qui a été considéré pour la prise en compte de sa biodisponibilité.

Un certain nombre de recommandations sont émises dans ce guide, notamment concernant la fréquence de mesure des paramètres physico-chimique ou bien encore les méthodes d'analyse à réaliser.

Mots clés

Biodisponibilité, Modèle de ligands biotiques, NQE

**How to take into account the bioavailability of metals according to the WFD? -
Methodological guideline**
version 1
Karine TACK

Abstract

The good status of bodies of surface water and groundwater is the target set by the Water Framework Directive (WFD). Each body of surface water is subject to an assessment of its ecological status and its chemical status to assess the quality of the water and aquatic environments. The evaluation of the chemical status of water bodies is to compare the measured concentrations of contaminants to environmental quality standards (EQS): AA-EQS (annual average) and EQS-MAC (maximum admissible concentration). These environmental quality standards have been set daughter Directive (2008/105/EC). According to this Directive, for metals, Member States may, when evaluating the results against the EQS, take into account the natural background concentrations for metals and their compounds, if they have an impact on the establishment compliance with the EQS value. They may also consider the hardness, pH or other parameters related to water quality that affect the bioavailability of metals.

Metal bioavailability may be modeled. The study by INERIS in 2009 was to compare modeling results obtained by both models: a full BLM model (Biotic Ligand Model) developed for acute exposure to metals and a BLM-called "screening", a simplified model, applicable in the case of chronic exposure. The input parameters of these models have also been criticized. The results were compared with existing quality standards.

After these tests, a number of limitations and advantages emerged. Recommendations have also been raised about the analysis methods to be used for model input parameters, an extensive use of models (from a basin-wide to a national scale, ...). A number of issues were also raised about the implementation of the consideration of bioavailability by managers of water bodies.

In 2010, a national group of experts was assembled by INERIS and Onema to conduct joint discussions on the methodology for the consideration of the bioavailability of metals in the quality assessment of the water bodies.

Various French research organizations and / or support of various Ministers were represented in this group: INERIS, Cemagref, Ifremer, IRSN and a representative of water managers, the Agency Artois-Picardie. EDF was also present as particularly affected by the implementation of this regulation. A representative of the Department of Water and Biodiversity Department and Onema also contributed to trade in this group.

The objective of this group was preparing a methodological guide for the consideration of bioavailability based on the reflections of this group but also on the basis of work done by other European countries like Great Britain [Environment Agency, 2009]⁴ or the Netherlands [Deltares, 2010; Verschoor et al., 2011]^{5,6} or on the work of organizations such as Eurométaux or Eurocopper. Indeed, they were particularly involved in the creation of BLM models, complete or simplified. A number of models were tested on the British water bodies as those of the Netherlands. However, the nature of the groundwater basins such as human pressures or monitoring strategies are very different from one country to another, the fact that some models have been validated for some European countries did not ensure that the tools are directly usable in France.

Therefore the development of this guide has required a number of actions INERIS, in consultation with members of the expert group to verify, validate or invalidate the approaches considered by other countries in the European community to manage the bioavailability of metals in French waters.

The metals studied are those considered in assessing the ecological status, Cu, Cr, Zn, As and metals taken into account in assessing the chemical status of Cd, Pb, Ni, Hg

⁴ Environment Agency 2009; Using biotic ligand model to help implement environmental quality standards for metals under the Water Framework Directive. Scientific report, 2009

⁵ Deltares 2010 ; Biotic ligand models : availability, performance and applicability for water quality assessment, Scientific report, 2010.

⁶ A.J. Verschoor, J.P.M Vinck, G.R. de Snoo and M.G. Vijver; Environmental Science and Technology; 45 (2011) 6049 – 6056

The actions carried out aimed at defining the methodology to take into account the bioavailability of metals measured in French waters. Flow charts detailing the procedures have been developed. Achieving these flowcharts based on the work done by the INERIS were intended to provide alternatives when the values of physico-chemical parameters are out of range of the BLM validation or missing at the measurement days of metals.

In addition, these actions also aimed to quantify the frequency of exceedance of EQS or PNEC of different metals, basin by basin, then at the scale of the monitoring station. The objective was to highlight the necessity of considering the bioavailability when assessing the quality of water bodies French.

Bioavailability was determined using the biotic ligand model from Biomet®, the "user-friendly model", which has been implemented on a number of measurement stations of the basins of Loire-Bretagne and Rhin-Meuse.

A flowchart describes the process to be used for different metals for which a BLM model exists (Cu, Ni and Zn). On the other hand, a flow chart is proposed for cadmium for which the EQS to use depends on the hardness of the water. For lead, the dissolved organic carbon is involved in the implementation of its bioavailability.

A number of recommendations are made in this guide, particularly concerning the frequency of measurement of the physico-chemical or even methods of analysis to be performed.

Key words

Bioavailability, Biotic Ligand Model, EQS

Prise en compte de la biodisponibilité des métaux selon la DCE – Guide méthodologique

version 1
Karine TACK

Synthèse pour l'action opérationnelle

La Directive européenne 2000/60/CE (DCE) établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau impose de mettre en place des programmes de surveillance permettant de connaître l'état des milieux aquatiques et d'identifier les causes de leur dégradation, de façon à orienter puis évaluer les actions à mettre en œuvre pour que ces milieux atteignent le bon état.

L'évaluation de l'état chimique des masses d'eau consiste à comparer les concentrations mesurées de contaminants aux normes de qualité environnementale (NQE), NQE-MA (moyenne annuelle) et NQE-CMA (concentration maximum admissible) qui ont été fixées par cette directive.

Pour les métaux, selon cette même directive, les États membres peuvent, lors de l'évaluation des résultats obtenus au regard des NQE, tenir compte des concentrations de fond naturelles pour les métaux et leurs composés, si elles ont un impact sur l'établissement de la conformité avec la valeur fixée dans les NQE. Ils peuvent aussi considérer la dureté, le pH ou d'autres paramètres liés à la qualité de l'eau qui affectent la biodisponibilité des métaux.

Cela signifie donc que la biodisponibilité des métaux pourra être prise en compte dans les évaluations de la qualité des eaux.

Un amendement à cette directive, COM(2011)876, a été proposé par la commission européenne, DG Environnement. Dans cet amendement sont notamment proposées des NQE biodisponibles pour le nickel et le plomb.

L'objectif de ce guide est de décrire la méthodologie et les outils permettant la prise en compte de la biodisponibilité des métaux lors de l'évaluation de la qualité des masses d'eau (état chimique et état écologique).

Les métaux considérés dans ce guide sont ceux pris en compte dans l'évaluation de l'état écologique, Cu, Cr, Zn, As et les métaux pris en compte dans l'évaluation de l'état chimique Cd, Pb, Ni, Hg.

En plus de la méthodologie et des outils permettant la prise en compte de la biodisponibilité des métaux, ce guide comprend également tous les résultats des actions entreprises par l'INERIS pour aboutir à cette méthodologie. Les résultats de ces actions ont permis d'émettre un certain nombre de recommandations mais également de soulever un certain nombre de limitations à la mise en œuvre des outils disponibles.

Pour évaluer l'état des masses d'eau de surface, il est recommandé aux personnes voulant prendre en compte la biodisponibilité des métaux dans l'évaluation de l'état des masses d'eau d'utiliser **des données de surveillance qualifiées**.

Pour une substance donnée, la norme de qualité environnementale fixée par l'arrêté du 25/01/2010⁷ est respectée lorsque les normes en concentration moyenne annuelle et en concentration maximale admissible, quand cette dernière est définie, sont respectées.

Certains métaux ont une Norme de Qualité Environnementale (NQE) validée, décrite dans la Directive 2006/16, ou bien dans le projet d'amendement des Directives 2000/60/EC et 2008/105/EC relatives à la gestion des substances prioritaires dans le domaine de l'eau. Pour les autres, une PNEC_{eau} a été déterminée au niveau européen. Les travaux réalisés dans le cadre de ce guide se basent sur ces différentes valeurs réglementaires.

Les conclusions des différentes actions menées sur l'évaluation de la biodisponibilité des métaux ont permis d'élaborer un certain nombre de recommandations reprises sous forme de deux logigrammes, un premier logigramme pour le cuivre, le nickel et le zinc et un second pour le cadmium. Pour le plomb, la biodisponibilité a été prise en compte tel que proposé dans le rapport européen sur le risque engendré par cet élément en tenant compte de la concentration en carbone organique dissous.

Pour ces différents métaux, l'évaluation de la qualité des eaux par rapport aux métaux passe par :

⁷ Arrêté du 25/01/2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R.212-10, R.212-11 et R.212-18 du code de l'environnement

- 1) la comparaison de la concentration dissoute trouvée ponctuellement à la NQE-CMA (lorsqu'elle existe)
- 2) la comparaison de la concentration dissoute moyenne annuelle à la NQE-MA.

Si les concentrations mesurées sont inférieures aux normes, dans les deux cas, la qualité de l'eau est jugée satisfaisante.

Si tel n'est pas le cas, des investigations complémentaires sont nécessaires, comme la mise en œuvre des modèles BLM, des classes de dureté ou de la teneur en carbone organique dissous selon le métal mis en cause.

Le modèle utilisé par l'INERIS est le modèle Biomet® disponible gratuitement sur internet. Toutefois, d'autres modèles permettant la prise en compte d'effets chroniques de métaux sur les biotes pourraient également être utilisés.

Le logigramme élaboré pour les métaux disposant d'un modèle BLM, Cu, Ni et Zn, décrit la démarche pour les investigations complémentaires à envisager pour mettre en œuvre le BLM malgré tout selon :

- que les paramètres physico-chimiques sont disponibles ou pas,
- que les valeurs de ces paramètres sont dans les gammes de validation des modèles BLM ou pas,
- que ces valeurs hors gamme le sont pour le calcium ou le pH,
- que des paramètres sont manquants ou pas,
- les valeurs de substitution à utiliser, selon le paramètre manquant et selon le métal concerné.

Il faut noter que pour les métaux pour lesquels un modèle BLM existe, il est recommandé d'appliquer le modèle BLM sur les valeurs ponctuelles et de moyenner les concentrations biodisponibles obtenues afin de comparer cette concentration moyenne à la NQE-MA. Cela permet de vérifier dans le même temps si les valeurs des paramètres physico-chimiques sont dans les gammes de validation du modèle BLM.

Dans le cas du cadmium, la NQE étant fonction de la dureté, les classes de dureté devront être déterminées systématiquement (Cf les recommandations sur les méthodes d'analyse de la dureté afin que celle-ci soit déterminée de la façon la plus proche que possible de la méthode utilisée lors de l'élaboration des NQE en fonction des classes de dureté).

Dans le cas du cadmium et du plomb, éléments pour lesquels la biodisponibilité est reliée à un seul paramètre physico-chimique (dureté pour Cd et COD pour Pb), lors de la comparaison de la concentration moyenne annuelle dissoute, il s'agira de moyenner également le paramètre physico-chimique associé.

Prise en compte de la biodisponibilité des métaux selon la DCE – Guide méthodologique

version 1
Karine TACK

1 AVANT-PROPOS

Le processus de révision de la liste des substances prioritaires a abouti récemment à une série de propositions par la Commission Européenne formalisée au sein d'un projet de directive (2011/0429/CE) comprenant l'élaboration de normes de qualité environnementale (NQE) pour des nouvelles substances (produits chimiques industriels, substances utilisées dans les produits biocides, phytopharmaceutiques et pharmaceutiques), ainsi que la révision de NQE pour plusieurs substances faisant déjà l'objet d'une surveillance. Pour deux métaux, le nickel (Ni) et le plomb (Pb), les NQE ont ainsi été revues à la baisse⁸ en raison de la prise en compte, pour ces deux substances, de facteurs physico-chimiques influençant leurs biodisponibilité et toxicité dans le processus même de construction des NQE. Ces normes de qualité environnementale sont ainsi représentatives, à l'échelle des eaux douces de surface européennes, de conditions de biodisponibilité élevées correspondant :

- pour le nickel, à des eaux naturelles de pH 8,2, avec une dureté de 40 mg.L⁻¹, et une concentration en carbone organique dissous de 2 mg.L⁻¹ ;
- pour le plomb, à des eaux naturelles de pH 7,56, avec une dureté de 53,6 mg/l, et une concentration en carbone organique dissous (COD) de 1 mg.L⁻¹.

Ces normes de qualité environnementale génériques exprimées sous forme de « concentrations biodisponibles » assurent la protection de l'ensemble des espèces aquatiques pour 95% des masses d'eau les plus sensibles, autorisant l'application réglementaire d'une seule norme de référence à l'échelle de l'Europe. Implicitement, l'application au niveau européen de ces NQE génériques représentatives de conditions élevées de biodisponibilité nécessitera, au moment de l'évaluation de l'état des eaux, l'utilisation de modèles permettant de prendre en compte les caractéristiques physico-chimiques locales (à l'échelle de la station), modulant la biodisponibilité du métal et sa toxicité envers les organismes aquatiques.

La prise en compte de la biodisponibilité des métaux traces dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau n'est pas, à proprement parler, une nouveauté, puisque déjà dans la directive 2008/105/CE, la norme de qualité environnementale du cadmium (Cd) variait selon les classes de dureté des eaux. Cependant, a émergé ces dernières années, notamment lors de la révision du document guide européen sur l'élaboration des normes de qualité environnementale⁹, le concept de modèle de ligand biotique (BLM), permettant de décrire de façon formelle les relations entre la toxicité du métal et sa concentration en solution, en tenant compte à la fois de sa spéciation chimique en solution (par ex. complexation par la matière organique) et de ses interactions compétitives avec les cations majeurs et le pH (protons H⁺) pour les sites d'entrée dans l'organisme¹⁰. Par rapport aux méthodes conventionnelles de correction par la dureté (*hardness banding*), les modèles de type BLM offrent davantage de flexibilité et de précision, et leur validité peut être testée vis-à-vis de données expérimentales ou de terrain.

Selon le même guide technique européen sur l'élaboration des NQE, ces modèles mécanistes pourraient être utilisés à la fois pour l'élaboration de normes de qualité environnementale

⁸ La NQE pour le Pb passe de 7,2 à 1,2 µg/L (concentration exprimée sous forme de moyenne annuelle), et celle du Ni de 20 à 4 µg/L (exprimée sous forme de moyenne annuelle).

⁹ European Commission (2011). Technical guidance for deriving environmental quality standards. Guidance document No. 27, 203p.

¹⁰ Voir le rapport Ineris DRC-09-102844-02073A intitulé « Biodisponibilité et spéciation : bilan sur les modèles BLM » pour une description de ces modèles, et le rapport Ineris DRC-10-102844-01062B intitulé « Contamination métallique dans les milieux aquatiques : prise en compte de la biodisponibilité » pour une application de ces modèles à des données de surveillance DCE (bassin Artois-Picardie).

« biodisponibles », mais également dans le cadre de l'évaluation de la qualité chimique des masses d'eau (*compliance checking*) afin de tenir compte, localement, de spécificités liées à la chimie des eaux (*i.e.* paramètres physico-chimiques influençant la biodisponibilité et la toxicité directe du métal envers les organismes aquatiques pélagiques). Cette prise en compte de la biodisponibilité peut se faire soit au niveau de la NQE « biodisponible » en tant que telle, soit au niveau des données de surveillance. Enfin, l'application des BLM dans le contexte de la surveillance des rejets (*permitting*) ne semble pas faire l'objet, à l'heure actuelle, d'un consensus au niveau européen, ses détracteurs arguant que la prise en compte de la biodisponibilité à ce niveau risquerait d'augmenter le flux total des contaminants métalliques vers l'environnement aquatique récepteur (voir les conclusions du séminaire européen organisé par la Commission européenne sur la prise en compte de la biodisponibilité dans le cadre de la DCE¹¹).

Le SCHER¹², dans son avis rendu en octobre 2010, juge de façon positive le recours à ces modèles dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE : « *Consequently, SCHER is of the opinion that the use of BLMs as advised in the guidance provides sufficient protection from the potential effects of metals* »¹³. L'approche hiérarchique ou graduée pour l'utilisation des BLM dans le cadre de l'évaluation ainsi préconisée dans le document guide européen sur l'élaboration des NQE est décrite en détail à la page 56, et peut être synthétisée de la façon suivante :

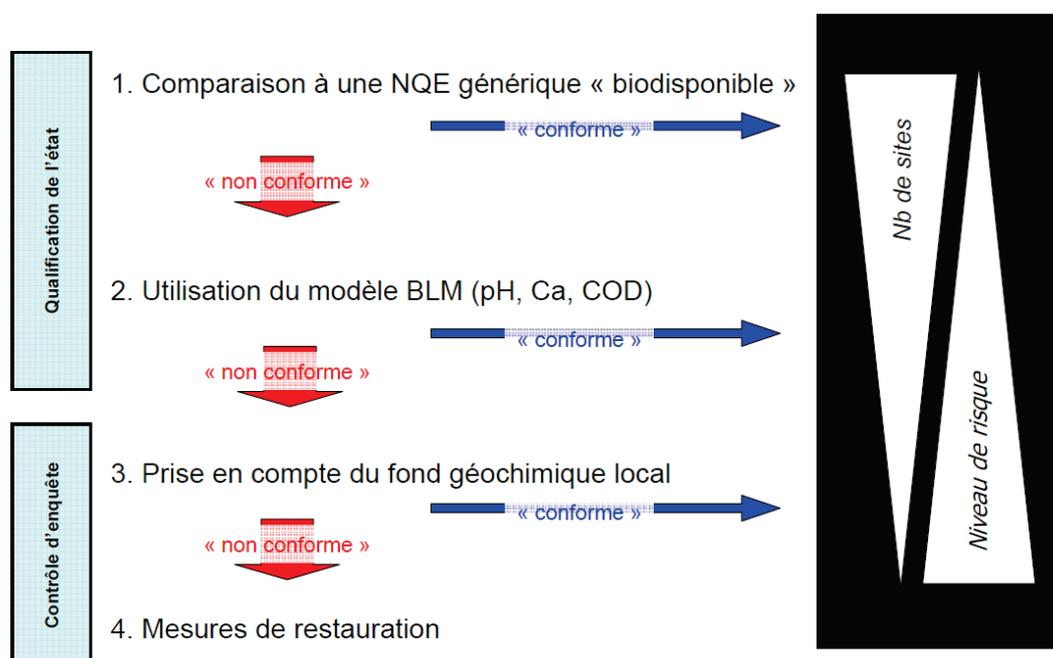


Figure 1 Schéma d'utilisation des modèles BLM pour la qualification de l'état des eaux, au sein d'une approche hiérarchique, telle que préconisée par l'Environment Agency.

Les modèles BLM ont déjà été adoptés par certaines agences responsables de la protection de l'environnement aux Etats-Unis, au Canada, en Europe (*Environment Agency*, Royaume-Uni) ainsi qu'en Australie. Le développement et l'acceptation (sur le plan réglementaire) des BLM représente une avancée indéniable, dans le sens que les notions de spéciation et de biodisponibilité du métal sont prises en compte, et que ces modèles reflètent les avancées sur la compréhension des mécanismes physiologiques contrôlant la prise en charge des métaux sous leur forme inorganique. Cependant, d'un point de vue conceptuel, ces modèles souffrent également d'incertitudes et sont sous-tendus par un certain nombre d'hypothèses simplificatrices (cf. Ahlf *et al.*, 2009 ; Luoma et Rainbow, 2008 ; Campbell *et al.*, 2006) :

¹¹

http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?!=/framework_directive/implementation_conventio/bioavailability/bioavailability_1/EN_1.0_&a=d

¹² Scientific Committee on Health and Environmental Risks.

¹³ SCHER (2010). Opinion on the chemicals and the Water Framework Directive: Technical guidance for deriving environmental quality standards. 27p.

- à l'origine, les BLM ont été développés et calibrés à partir de résultats de tests de toxicité aiguë et l'application du concept à la toxicité chronique soulève plusieurs questions, notamment en ce qui concerne la possibilité d'acclimatation des organismes à une pollution par les métaux¹⁴ ;
- le BLM ne considère que l'exposition *via* l'eau ambiante, avec l'hypothèse implicite que les métaux apportés par ingestion ne provoquent pas d'effet. Il s'agit d'une hypothèse simplificatrice qui a peut-être sa raison d'être lorsque les concentrations métalliques sont très élevées, mais qui manque de fondement scientifique pour des conditions d'exposition chronique ;
- les BLM ne sont disponibles que pour des couples restreints métal-organisme. En particulier, seuls des organismes modèles tels que des poissons d'eau douce et des daphnies ont fait l'objet d'études approfondies. L'application des BLM aux milieux naturels implique donc des hypothèses d'extrapolation inter-espèces.

Malgré ces limites, la recherche autour de ces modèles, en grande partie financée par l'industrie du métal, a permis le développement d'outils prédictifs d'une toxicité chronique envers une plus large diversité d'organismes aquatiques (algues, invertébrés, poissons), pour plusieurs métaux d'intérêt (Ni, Cu, Zn, Mn).

La compréhension des interactions entre le métal, les caractéristiques physico-chimiques des eaux, les déséquilibres dans les processus de régulation ionique engendrés par le métal, au niveau des organes respiratoires à l'interface entre l'organisme et le milieu ambiant, ainsi que de la toxicité aiguë et chronique des métaux traces, est à la base de ces modèles de biodisponibilité (cf. document guide européen sur l'élaboration des NQE). Les données expérimentales disponibles (toxicité directe vs. toxicité causée par un empoisonnement secondaire lié à l'assimilation du métal au niveau du tractus digestif), en laboratoire comme en mésocosmes, et les observations de terrain¹⁵ sembleraient indiquer que l'application des modèles de type BLM dans le contexte de la DCE assurerait la protection des écosystèmes aquatiques (notamment du point de vue fonctionnement et structure) et couvriraient implicitement les risques liés aux expositions par voie trophique, pour les métaux étudiés et les niveaux d'expositions prévalant en milieu naturel (Cf. document guide européen concernant l'élaboration des NQE, avis du SCHER d'octobre 2010). Ceci ne s'applique bien évidemment pas aux métaux bio-amplifiés dans les chaînes biologiques aquatiques, pour lesquels l'assimilation par voie trophique contribue, de manière significative, à la charge totale de l'organisme en métal et à sa toxicité (par ex. le méthylmercure, forme organique du mercure).

D'un point de vue pratique, la faisabilité d'appliquer les modèles BLM disponibles aux données de surveillance a été testée par de nombreuses agences en charge de la surveillance et de la protection de l'eau et des milieux aquatiques en Europe, en particulier pour les eaux douces de surface en Grande-Bretagne¹⁶, aux Pays-Bas^{17,18}, en Suède¹⁹, et plus récemment en Allemagne (*Fraunhofer Feasibility Report*). Les résultats de ces différentes initiatives montrent en particulier que :

- les modèles BLM chroniques ne sont disponibles que pour un nombre limité d'éléments traces métalliques (Ni, Cu, Zn et Mn) ;

¹⁴ Le BLM est un modèle thermodynamique d'équilibres chimiques qui prédit la répartition d'un métal d'intérêt entre divers ligands (en solution ou à la surface de cellules). Selon ce modèle, les propriétés du ligand biotique sont considérées comme des paramètres biologiques invariables qui ne sont pas affectés par la qualité de l'eau ambiante ou par une pré-exposition au métal. Or il y a maintenant dans la littérature scientifique de plus en plus d'indices que les propriétés clés de la surface épithéliale ne sont pas constantes.

¹⁵ Crane M, Kwok K, et al. (2007). Use of field data to support European Water Framework Directive quality standards for dissolved metals. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5014-5021

¹⁶ Environment Agency (2009). Using biotic ligand models to help implement environmental quality standards under the Water Framework Directive. Science Report - SC080021/SR7b. <http://www.wfduk.org/sites/default/files/Media/Environmental%20standards/biotic%20ligand%20models%20implement%20EQS.pdf>

¹⁷ Deltares (2010). Biotic ligand models : availability, performance and applicability for water quality assessment. 36p. www.sofie.nl/xmlpages/TXP/files?p_file_id=21525

¹⁸ Verschoor AJ, Vink JPM, et al. (2011). Spatial and temporal variation of water type-specific no-effect concentrations and risks of Cu, Ni, and Zn. *Environ. Sci. Technol.* 45: 6049-6056.

¹⁹ Swedish Environmental Research Institute (2009). Testing the biotic ligand model for Swedish surface water conditions - a pilot study to investigate the applicability of BLM in Sweden. 57p. <http://www.ivl.se/download/18.7df4c4e812d2da6a416800072048/B1858.pdf>

- ces modèles ont été calibrés pour des gammes de variation de pH, de carbone organique dissous, de calcium dissous ou de dureté des eaux (et autres paramètres physico-chimiques susceptibles d'influencer la biodisponibilité) bien définies, parfois incompatibles avec les valeurs des paramètres mesurés dans les masses d'eau surveillées ;
- les modèles nécessitent généralement une adaptation de la surveillance telle que pratiquée actuellement, notamment en termes de paramètres mesurés et de fréquence des prélèvements et des analyses ;
- enfin, il existe de nombreuses adaptations du concept de base, conduisant à plusieurs modèles BLM, ne donnant pas systématiquement une lecture univoque des risques liés à la présence des polluants métalliques dans l'environnement.

Les difficultés liées à la mise en œuvre des modèles BLM ont été discutées lors du récent séminaire européen sur la prise en compte de la biodisponibilité des Eléments Trace Métalliques (ETM) dans le cadre de la DCE, organisé à Bruxelles, en juin 2011, par la Commission Européenne (DG Environnement). Plusieurs tentatives de réponses aux questions qui avaient été adressées à cette occasion par les experts techniques et représentants des états membres ont été regroupées au sein d'un document de synthèse. D'autre part, concernant les limites de validation/calibration, les industriels du métal (IZA, NIPERA, ECI), dans une feuille de route, se sont engagés à prendre les mesures nécessaires pour générer de nouvelles données d'écotoxicité pour étendre les gammes existantes, afin de prendre en compte l'ensemble des types de masses d'eau rencontrés au niveau européen, en tenant compte de l'optimum écologique des espèces testés.

Par ailleurs, le projet d'un exercice d'inter-comparaison des principaux BLM disponibles, évaluant les performances relatives de ces modèles à partir d'un test réalisé sur un jeu de données commun a été avancé lors du dernier *Multilateral meeting on EQS* (Berlin, 31 mai - 1er juin 2012), sous l'impulsion des Pays-Bas, du Royaume-Uni, de l'Allemagne et de la France, avec la participation de la Suède et de la Belgique. Cette activité est planifiée pour fin 2012 / début 2013.

Objectifs du document-guide, domaine d'utilisation

L'objet du présent rapport est de tester l'application des BLM simplifiés (WCA) aux données nationales de surveillance, et de proposer des solutions techniques afin de les mettre en œuvre au niveau des réseaux de contrôle de surveillance et de contrôle opérationnel. Dans le présent rapport, les modèles BLM sont utilisés pour évaluer l'état des eaux (au sens donné par la DCE) à l'échelle de la station. A partir des résultats de ces tests, des recommandations relatives aux pratiques de surveillance, tant sur la nature des paramètres à mesurer que sur la fréquence des mesures, sont également formulées, ce afin de permettre une utilisation optimale des modèles BLM.

Dans le présent document, l'application des modèles BLM est limitée aux eaux douces de surface. Même si au niveau des eaux côtières les NQE sont rarement dépassées pour les éléments traces métalliques, il faudrait néanmoins, dans le cas contraire, prendre en compte dans les modèles de spéciation d'autres paramètres (salinité, concentration en carbonates par exemple), et traiter de processus moins évidents (sorption-désorption dans le cas de Cd par exemple). Le problème de la prise en compte de la biodisponibilité devient encore plus complexe dans les estuaires, où la notion de valeur moyenne est très relative et où les NQE sont plus souvent dépassées.

2 GLOSSAIRE ET DEFINITIONS

AE : Agence de l'Eau

AEAG (ou AG) : Agence de l'Eau Adour-Garonne

AEAP (ou AP) : Agence de l'Eau Artois-Picardie

AELB (ou LB) : Agence de l'Eau Loire-Bretagne

AERM (ou RM) : Agence de l'Eau Rhin – Meuse

AERMC (ou RMC) : Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse

AESN ou (SN) : Agence de l'Eau Seine-Normandie

BLM : modèle de ligand biotique (Biotic Ligand Model)

COD : carbone organique dissous

COM : commission européenne

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

EC10 : Concentration testée pour laquelle un effet est observé pour 10% de la population (seuil de toxicité chronique, généralement assimilable à une concentration sans effet (NOEC) car correspondant à la variabilité des organismes témoins)

EC50 : Concentration testée pour laquelle un effet est observé pour 50% de la population (seuil de toxicité aiguë)

ETM : Eléments Traces Métalliques

GE BLM : Groupe d'experts sur les BLM et la biodisponibilité

HC5 : concentration permettant de protéger 95% des espèces présentes dans le milieu et donc en dessous de laquelle il y a un risque pour 5% des espèces.

NQE : Normes de Qualité Environnementale

NQE – MA : Normes de Qualité Environnementale – Moyenne Annuelle

NQE - CMA : Normes de Qualité Environnementale – Concentration Maximale Admissible

PNEC : (Predicted No Effect Concentration) concentration sans effet prévisible sur l'environnement

SEEE : Système d'Evaluation de l'Etat des Eaux

SOeS : Service de l'Observation et des Statistiques

Définitions :

Spéciation : Déterminer la spéciation d'un métal consiste à déterminer l'ensemble des interactions, de nature chimique ou biologique, dans lesquelles celui-ci est impliqué. Ces interactions peuvent avoir lieu avec d'autres composés inorganiques comme les carbonates, les chlorures mais également avec des molécules organiques comme les acides fulviques.

Biodisponibilité : La biodisponibilité est définie comme la fraction d'une substance qui est immédiatement disponible pour absorption par les organismes.

3 CONTEXTE ET OBJECTIFS

3.1 CONTEXTE

La Directive européenne 2000/60/CE (DCE) établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau impose de mettre en place des programmes de surveillance permettant de connaître l'état des milieux aquatiques et d'identifier les causes de leur dégradation, de façon à orienter puis évaluer les actions à mettre en œuvre pour que ces milieux atteignent le bon état.

L'évaluation de l'état chimique des masses d'eau consiste à comparer les concentrations mesurées de contaminants aux normes de qualité environnementale (NQE), NQE-MA (moyenne annuelle) et NQE-CMA (concentration maximum admissible) qui ont été fixées par cette directive.

Pour les métaux, selon cette même directive, les États membres peuvent, lors de l'évaluation des résultats obtenus au regard des NQE, tenir compte des concentrations de fond naturelles pour les métaux et leurs composés, si elles ont un impact sur l'établissement de la conformité avec la valeur fixée dans les NQE. Ils peuvent aussi considérer la dureté, le pH ou d'autres paramètres liés à la qualité de l'eau qui affectent la biodisponibilité des métaux.

Cela signifie donc que la biodisponibilité des métaux pourra être prise en compte dans les évaluations de la qualité des eaux.

Un amendement à cette directive, COM(2011)876, a été proposé par la commission européenne, DG Environnement. Dans cet amendement sont notamment proposées des NQE exprimées en concentrations biodisponibles pour le nickel et le plomb.

Cet amendement, mais également des points comme la prise en compte de la biodisponibilité des métaux devraient être discutés en septembre 2012 par les différents états membres de la communauté européenne.

L'administration française s'appuiera sur ce guide pour les discussions avec la commission européenne.

3.2 OBJECTIFS

L'objectif de ce guide est de décrire la méthodologie et les outils permettant la prise en compte de la biodisponibilité des métaux lors de l'évaluation de la qualité des masses d'eau (état chimique et état écologique).

Ce guide inclut également les actions à initier ainsi que les acteurs qui devront s'impliquer dans la réalisation de ces actions.

Les métaux considérés dans ce guide sont ceux pris en compte dans l'évaluation de l'état écologique, Cu, Cr, Zn, As et les métaux pris en compte dans l'évaluation de l'état chimique Cd, Pb, Ni, Hg.

3.3 CONTENU DU GUIDE METHODOLOGIQUE

En plus de la méthodologie et des outils permettant la prise en compte de la biodisponibilité des métaux, ce guide comprend également, en annexe, tous les résultats des actions entreprises par l'INERIS pour aboutir à cette méthodologie. Les résultats de ces actions ont permis d'émettre un certain nombre de recommandations mais également de soulever un certain nombre de limitations à la mise en œuvre des outils disponibles.

Les actions ont été réalisées en concertation avec le GE BLM.

Ce guide inclut des recommandations sur la surveillance comme la fréquence des prélèvements ou bien la pertinence des mesures réalisées pour certains d'entre eux.

4 METHODOLOGIE POUR LA PRISE EN COMPTE DE LA BIODISPONIBILITE

4.1 CONTEXTE REGLEMENTAIRE

4.1.1 ACTIONS DES AGENCES DE L'EAU

Pour une substance donnée, la norme de qualité environnementale fixée par l'arrêté du 25/01/2010²⁰ est respectée lorsque les normes en concentration moyenne annuelle et en concentration maximale admissible, quand cette dernière est définie, sont respectées.

Pour évaluer l'état des masses d'eau de surface, il est recommandé d'utiliser **toutes les données disponibles et validées**. Les Agences de l'Eau assurent cette qualification des données au fur et à mesure qu'elles reçoivent les résultats. La validation finale et l'exploitation des données de l'année n débutent au mieux à partir d'avril/mai de l'année n+1.

Toutefois, ces processus de validation sont propres à chaque AE.

La prise en compte de la biodisponibilité pourrait être assurée par le personnel des Agences de l'Eau au moment de l'exploitation des données, c'est-à-dire de la vérification de la conformité entre la concentration dissoute en métal mesurée et la NQE générique, le jour de la mesure afin de connaître le plus tôt possible les dépassements des normes de qualité environnementales pour les métaux.

4.1.2 NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALES

Les métaux étudiés sont ceux pris en compte dans l'évaluation de l'état écologique : Cu, Cr, Zn, As et de l'état chimique : Cd, Pb, Ni, Hg. Dans le cadre de ce rapport décrivant la prise en compte de la biodisponibilité, les fréquences de dépassements des normes pour les métaux ont été étudiées. Pour ce faire, les valeurs réglementaires les plus contraignantes ont été utilisées. De ce fait, pour Zn, Ni et Pb, les NQE présentées dans le Tableau 1 ci-dessous sont exprimées en concentration biodisponible. Elles sont proposées dans le projet d'amendement des Directives 2000/60/EC et 2008/105/EC relatives à la gestion des substances prioritaires dans le domaine de l'eau.

Pour les métaux pour lesquels aucune NQE n'existe, c'est la PNEC_{eau} déterminée au niveau européen qui a été utilisée pour la mise en œuvre des modèles BLM. Il est rappelé ici qu'une PNEC_{eau} n'est pas directement équivalente à une NQE. Elles diffèrent par leurs objectifs de protection, les écosystèmes et l'homme y compris par la consommation de nourriture et d'eau de boisson pour les NQE, les organismes de la colonne d'eau uniquement pour la PNEC_{eau}.

L'ensemble des valeurs considérées dans cette étude est indiqué dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Concentration prise en compte dans l'évaluation de la qualité des masses d'eau (NQE ou PNEC_{eau})

Métaux	NQE - MA ou PNEC ($\mu\text{g.L}^{-1}$)*	NQE-CMA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)*
Arsenic	4,2 (PNEC)	-
Cadmium	$\leq 0,08$ (classe 1) ²¹	$\leq 0,45$ (classe 1)
	0,08 (classe 2)	0,45 (classe 2)
	0,09 (classe 3)	0,6 (classe 3)
	0,15 (classe 4)	0,9 (classe 4)
	0,25 (classe 5)	1,5 (classe 5)
	NQE -MA selon la classe de dureté de l'eau	NQE-CMA selon la classe de dureté de l'eau
Chrome	3,4 (PNEC)	-
Cuivre	1,4 (PNEC biodisponible)	-
Mercure	0,05 (NQE-MA)	0,07
Nickel	4 (NQE-MA biodisponible)	34
Plomb	1,2 (NQE-MA biodisponible)	14,25
Zinc	7,8 (NQE-MA biodisponible)	23,4

²⁰ Arrêté du 25/01/2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R.212-10, R.212-11 et R.212-18 du code de l'environnement

²¹ classe 1: $<40 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, classe 2: $40 \text{ à } <50 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, classe 3: $50 \text{ à } <100 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, classe 4: $100 \text{ à } <200 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ et classe 5: $\geq 200 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$

* Ces valeurs se rapportent à la fraction dissoute, obtenue par filtration de l'eau brute à travers un filtre de porosité 0,45 µm ou par tout autre traitement préliminaire équivalent exception faite pour Zn, Cu, Ni et Pb pour lesquelles il s'agira de considérer les concentrations biodisponibles.

Le terme « biodisponible » utilisé dans le tableau correspond à des valeurs seuils calculées à partir de données d'écotoxicité transformées et exprimées pour des conditions de biodisponibilité élevée. Cette NQE est qualifiée de NQE de « référence » dans le TGD EQS²².

4.2 METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE CUIVRE, LE NICKEL ET LE ZINC

Ces éléments sont traités ensemble dans la mesure où un modèle de ligand biotique (BLM) chronique existe pour chacun d'entre eux.

La marche à suivre quant à la comparaison des concentrations dissoutes mesurées aux NQE (MA ou CMA) est celle décrite dans l'arrêté du 25/01/2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface.

1) Analyse des données ponctuelles par rapport à la NQE-CMA quand elle existe : Concentration dissoute ≤ NQE-CMA

2) Analyse des données annuelles : moyenne annuelle des concentrations dissoutes ≤ NQE-MA

→ Si 1) et 2) sont satisfaisants : la qualité de la masse d'eau au regard de ces métaux est considérée comme correcte.

Dans le cas où le critère 2) ne satisfait pas aux recommandations, il est nécessaire d'évaluer la biodisponibilité du métal. Dans le cas de Cr, Ni et Zn, la prise en compte de la biodisponibilité se fera à l'aide des modèles BLM (Cf. § 5.2).

La démarche à entreprendre par les gestionnaires des masses d'eau pour prendre en compte la biodisponibilité peut être décrite par le logigramme suivant :

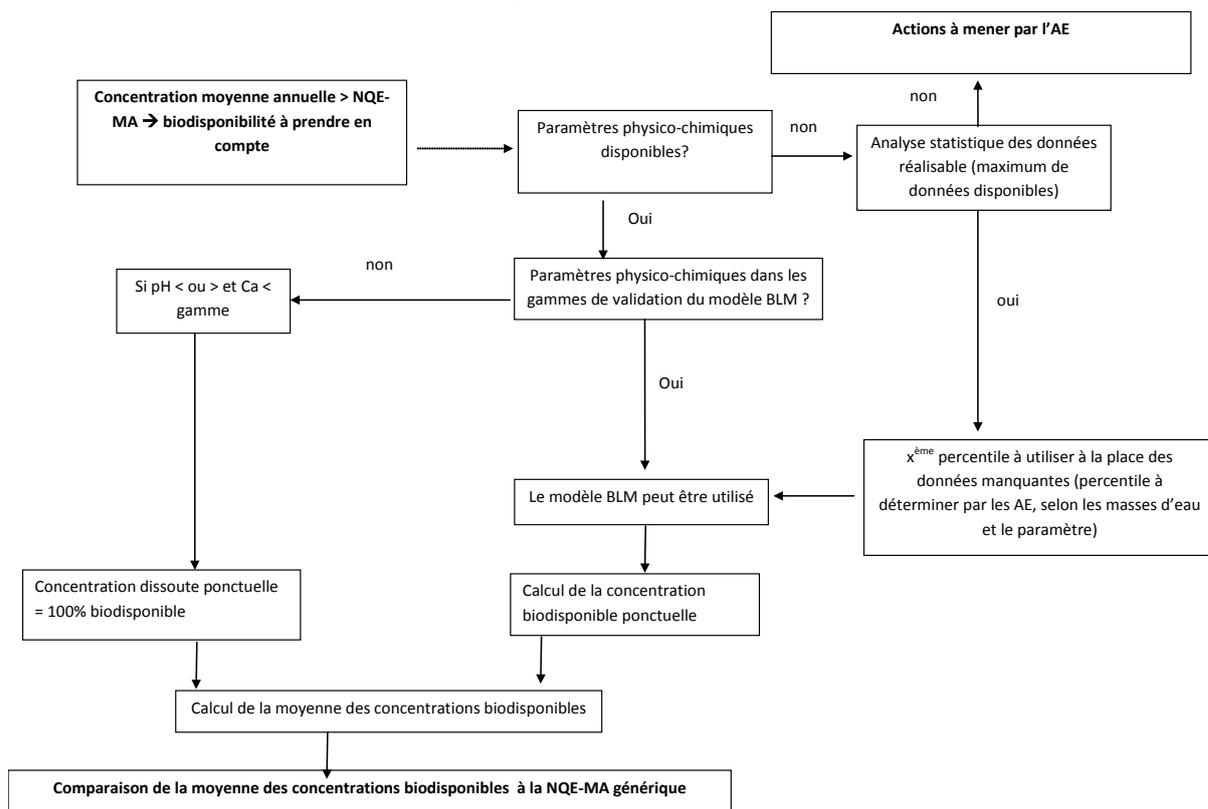


Figure 2 : Logigramme décrivant la méthodologie générale pour la prise en compte de la biodisponibilité pour le cuivre, le nickel et le zinc.

²² European Commission (2011). Technical guidance for deriving environmental quality standards. Guidance document No. 27, 203p.

La prise en compte de la biodisponibilité repose sur l'analyse des données ponctuelles de l'année étudiée.

Pour ce faire, la méthodologie à suivre est la suivante :

Cas 1 :

- Les paramètres physico-chimiques (pris en compte dans les BLM (Cf § 5.2)) sont-ils disponibles pour tous les jours de mesure de métaux de l'année étudiée ?

→ Si oui, leurs valeurs se trouvent-elles dans la gamme de validation des modèles BLM ? (Cf. § 5.2 et 5.6.1.3)

→ Si oui, le modèle BLM Biomet® peut être mis en œuvre pour les différents jours de mesure de l'année pour calculer les concentrations biodisponibles ponctuelles.

→ Les concentrations biodisponibles ponctuelles obtenues peuvent être moyennées et comparées à la NQE-MA (Cf. exemple en Annexe 1).

Cas 2 :

- Les paramètres physico-chimiques (pris en compte dans les BLM) sont-ils disponibles pour tous les jours de mesure de métaux de l'année étudiée ?

→ Si oui, leurs valeurs se trouvent-elles dans la gamme de validation des modèles BLM ? (Cf. § 5.2 et 5.6.1.3)

→ Si non, quel paramètre est-il hors gamme ?

→ Si la concentration en calcium est supérieure à la gamme, le modèle BLM Biomet® peut être mis en œuvre pour les différents jours de mesure de l'année ; la valeur réelle de la concentration en calcium étant substituée par la valeur haute de la gamme de validité du modèle pour la concentration en calcium, ce qui constitue un pire cas.

→ Les concentrations biodisponibles ponctuelles peuvent alors être calculées.

→ Les concentrations biodisponibles ponctuelles obtenues peuvent être moyennées et comparées à la NQE-MA (Cf. exemple en Annexe 1)

→ Si la concentration en calcium est inférieure à la gamme de validation du modèle BLM ou si le pH est hors de la gamme de validation (borne inférieure ou supérieure) pour certains jours de surveillance (Cf. § 5.2 et 5.6.1.3)

→ Pour ces dates avec des paramètres 'hors gamme', la concentration dissoute ponctuelle en métal sera prise comme étant 100% biodisponible pour ces jours-là

→ Pour les autres jours, jours pour lesquels les valeurs des paramètres physico-chimiques se situent dans les gammes de validation du modèle, le modèle BLM Biomet® peut être mis en œuvre. Les concentrations biodisponibles ponctuelles peuvent alors être calculées.

→ La moyenne annuelle est calculée à partir des concentrations biodisponibles déterminées par le modèle et les concentrations dissoutes des jours pour lesquels la biodisponibilité est de 100%. Cette moyenne est comparée à la NQE-MA (Cf. exemple en Annexe 1).

Cas 3 :

- Les paramètres physico-chimiques (pris en compte dans les BLM) sont-ils disponibles pour tous les jours de mesure de métaux de l'année étudiée ?

→ Si non, une analyse statistique des données est-elle réalisable (nombre de données suffisantes ($n > 7$) ?

→ Si oui, faire le calcul des 5, 10, ou 25^{ème} et 75, 90 ou 95^{ème} percentiles²³, pour le (ou les) paramètre(s) manquants, selon le bassin hydrographique et le métal considéré, sur le plus grand nombre d'années pour lesquelles les données sont disponibles pour la masse d'eau considérée avec un minimum de 7 mesures (Cf. § 5.3.2, 5.4.1 et 5.5.1).

²³ Tous les calculs et analyses statistiques doivent être réalisés pour un type de fraction donnée (23 : eau brute, 3 : eau filtrée par exemple). Il ne faut pas mélanger les fractions.

→ Le modèle BLM Biomet® peut être mis en œuvre pour les différents jours de mesure de l'année en substituant les données manquantes des paramètres physico-chimiques par les données déterminées statistiquement (Cf. §5.6.1.4).

Le modèle Biomet® peut alors calculer les concentrations biodisponibles ponctuelles.

→ Les concentrations biodisponibles ponctuelles obtenues peuvent être moyennées et comparées à la NQE-MA (Cf. Exemple en Annexe 1).

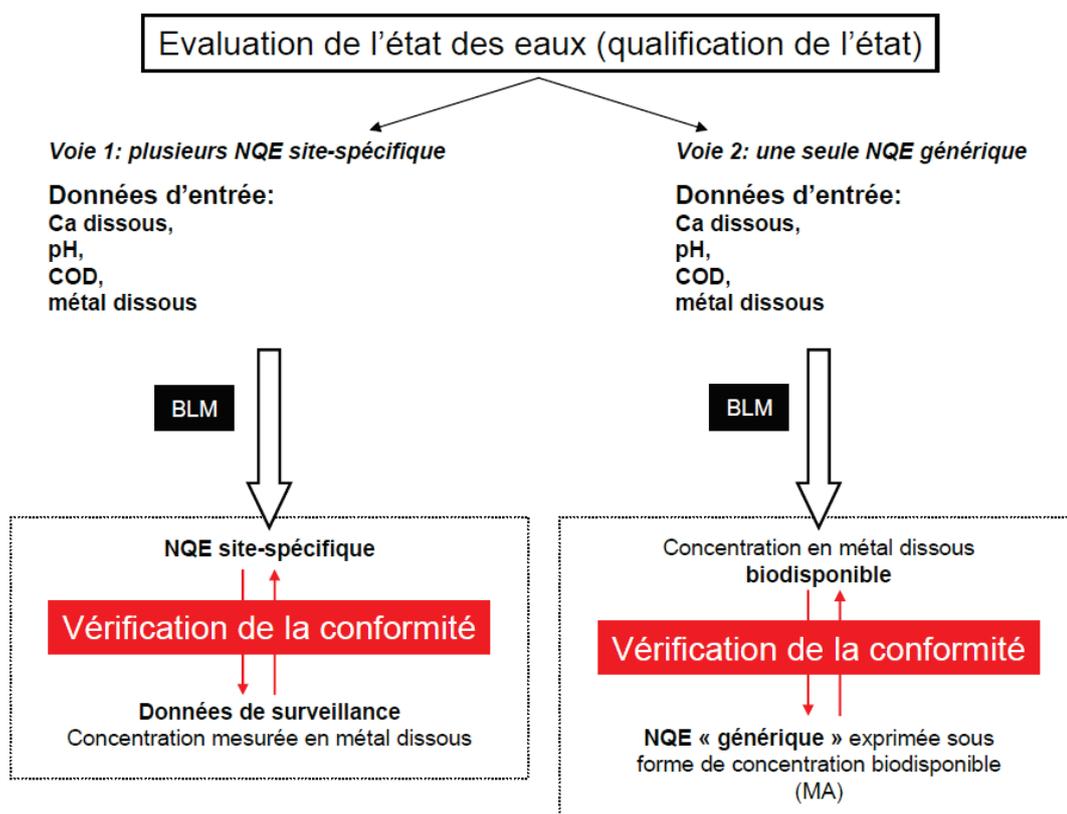
Cas 4 :

- Les paramètres physico-chimiques (pris en compte dans les BLM) sont-ils disponibles pour tous les jours de mesure de métaux de l'année étudiée ?

→ Si non, une analyse statistique des données obtenues pour les paramètres physico-chimiques est-elle réalisable (nombre de données suffisantes, $n > 7$) ? (Cf. § 5.3.2, 5.4.1 et 5.5.1).

→ Si non, un contrôle d'enquête²⁴ doit être réalisé par le gestionnaire. A minima, de nouvelles mesures pourront être réalisées au niveau de la station, avec obligatoirement une mesure des paramètres physico-chimiques et des métaux dissous à une même date.

Schéma récapitulatif de l'évaluation de la qualité des masses lors de la prise en compte de la biodisponibilité :



Il existe deux modes d'interprétation des résultats des sorties des modèles BLM, dans le cadre de l'utilisation de ces modèles pour l'évaluation de l'état des eaux.

Une première approche (voie 1) consiste à comparer une NQE²⁵ site-spécifique déterminée par le modèle BLM à la concentration mesurée en métal dissous. Cette NQE site-spécifique représente la

²⁴ Les contrôles d'enquête sont réalisés par les Agences de l'Eau suite à un constat de la dégradation de la qualité des eaux. Les objectifs de ces contrôles d'enquête sont d'une part de réaliser une analyse la plus complète que possible de la qualité de l'eau et d'autre part de rechercher et identifier les éventuelles sources de pollution. Les résultats des contrôles d'enquête sont ensuite rapprochés des mesures historiques disponibles pour la masse d'eau étudiée. Un suivi approfondi de la masse d'eau sur deux saisons contrastées (hiver/été ou étiage/crue) pourrait notamment amener des informations sur cette masse d'eau

concentration en métal dissous équivalente au niveau de métal bio-disponible associé à la NQE « générique » pour les conditions spécifiques du milieu ou du site échantillonné²⁶.

Une deuxième approche (voie 2) consiste à comparer la concentration en métal bio-disponible calculée par le modèle à une NQE « générique » représentative de conditions de biodisponibilité élevées. Le calcul de la concentration en métal bio-disponible fait intervenir un facteur de biodisponibilité (BioF) qui est en fait le ratio de la valeur de la NQE « générique » sur la valeur de la NQE site-spécifique.

A ce jour, les modèles BLM simplifiés pour le Ni, Cu et Zn distribués par Biomet, sont calibrés avec des valeurs de NQE « génériques » de 2, 1 et 10,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivement, et nécessiteront à terme, une adaptation au contexte national français (i.e. détermination de NQE génériques représentatives de conditions élevées de biodisponibilité).

Il est à noter qu'en présence de concentrations dissoutes en fer et en aluminium \geq à 300 mg.L^{-1} , la concentration biodisponible fournie par le modèle BLM sera sous-estimée. En effet, ces éléments présents en concentration nettement supérieure à celles des métaux entrent en compétition avec ceux-ci au niveau des sites d'interaction avec la matière organique. De ce fait, les métaux, minoritaires, interagiront moins avec la matière organique mais davantage avec le biote. En pratique, cela signifie que les modèles BLM ne pourront pas être mis en oeuvre dans ce cas-là. La concentration dissoute devra donc être considérée comme 100% biodisponible.

4.3 METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE CADMIUM

Pour le cadmium, la méthodologie proposée dans ce guide est celle décrite dans le « Substance data sheet » de 2005²⁷, reprise dans la Directive 2008/105/CE. Il s'agit de prendre en compte une NQE différente en fonction de la dureté de l'eau.

Il y a 5 classes de dureté à considérer : classe 1 : dureté < 40 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, classe 2 : dureté de 40 à < 50 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, classe 3 : dureté de 50 à < 100 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$, classe 4 : dureté de 100 à < 200 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ et classe 5 : dureté \geq 200 $\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$.

Les NQE-MA à considérer en fonction de chacune de ces classes de dureté sont détaillées dans le tableau 1.

La méthodologie mise en oeuvre pour évaluer la qualité des masses d'eau concernant le cadmium est décrite dans le logigramme ci-dessous :

²⁶ La NQE site-spécifique est la valeur de la concentration assurant la protection de 95% des espèces dans un contexte d'exposition chronique (HC5) prédite par le BLM complet pour les conditions physico-chimiques du site en question, divisé par un facteur d'incertitude AF.

²⁷ Substance Data Sheet, Cadmium and its Compounds, Final Version of 31.07. 2005

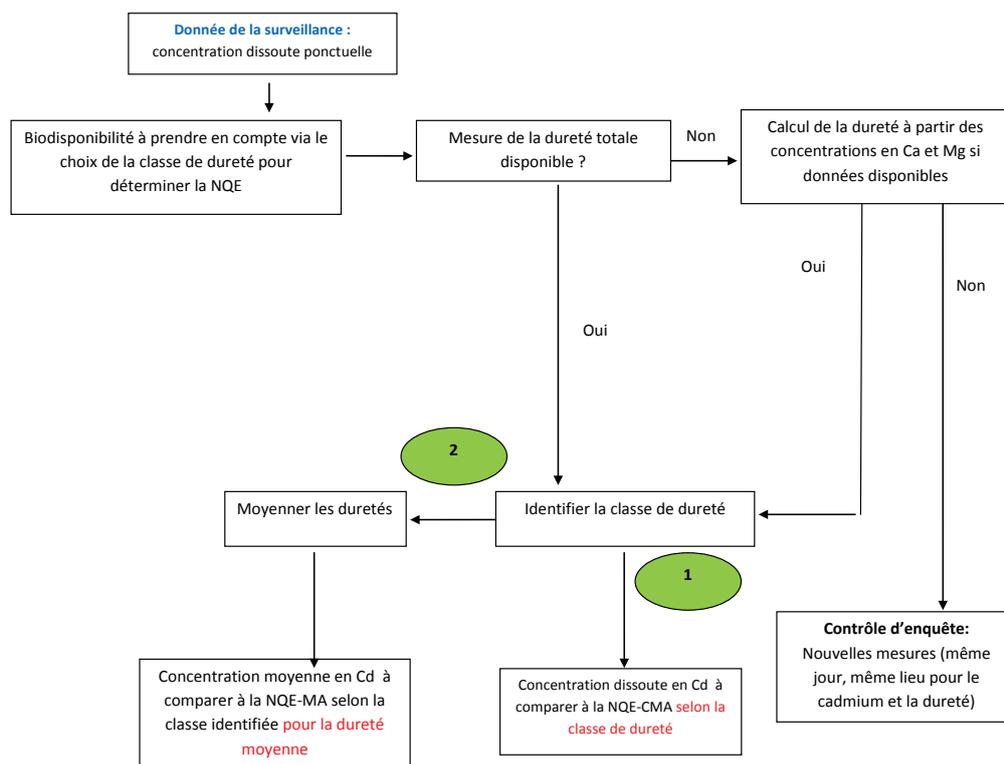


Figure 3 : Logigramme décrivant la méthodologie à mettre en œuvre pour la prise en compte de la biodisponibilité pour l'évaluation de la qualité des masses d'eau vis-à-vis du cadmium

Comme pour toutes les substances possédant une NQE-CMA, la qualité des masses d'eau sera considérée comme satisfaisante pour le cadmium si les concentrations ponctuelles sont \leq NQE-CMA (1) et si la concentration moyenne annuelle est \leq NQE-MA (2), en tenant compte des classes de dureté.

Donc préalablement à la comparaison des concentrations avec les NQE, il est nécessaire d'établir la classe de dureté au niveau de la station étudiée.

La dureté pouvant elle-même varier d'un jour de mesure à un autre, il est nécessaire de faire également la moyenne de la dureté pour définir la classe de dureté en vue de comparer la concentration moyenne annuelle en cadmium à la NQE-MA.

Remarque :

L'expérience acquise par l'INERIS (rapport INERIS DRC-10-102844-01062A convention INERIS-ONEMA) a montré que la mesure de la dureté totale d'une part et la détermination de la dureté *via* un calcul se basant sur les concentrations en calcium et magnésium, d'autre part, ne donnent pas strictement les mêmes résultats.

Au niveau national, les textes réglementaires préconisent la mesure de la **dureté totale** selon la norme NF T90-003 ; celle-ci repose sur le dosage simultané des ions sous leur forme libre (Ca^{2+} et Mg^{2+}) par une réaction de complexation. Le résultat obtenu ne permet pas, par contre, de discriminer la part de chacun des ions dans la dureté, c'est une **mesure globale**. Par ailleurs, cette détermination est réalisée sur **l'eau brute**.

En revanche, la mesure de Ca et Mg est fréquemment réalisée par les laboratoires d'analyse en même temps que l'analyse des autres métaux : 1) par une analyse sur eau brute après minéralisation ou 2) sur la fraction dissoute. Dans ces deux cas, l'analyse est une analyse élémentaire, effectuée par ICP/OES par exemple.

Quelle que soit la fraction étudiée, la mesure prend en compte toutes les formes chimiques présentes dans le cas 1) et toutes les formes dissoutes de ces éléments dans le cas 2), et non uniquement les ions libres de ces éléments. Dans tous les cas, l'analyse élémentaire tendra à surestimer la « dureté » par rapport à l'approche globale de la norme NF-T90-003.

Il est à noter cependant que la relation entre le paramètre « dureté » et l'effet du cadmium sur les organismes aquatiques décrite dans le « Substance data sheet » de 2005 s'appuie sur une norme de l'US-EPA publiée en 2001 (US-EPA, 2001)²⁸ dans laquelle il apparaît clairement que l'étude de l'influence de la dureté sur la toxicité du cadmium a été testée *via* des concentrations variables en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et non *via* la mesure d'un paramètre global « dureté ».

La mesure de la concentration des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} devra être une analyse élémentaire de ces deux éléments sur la fraction dissoute dans le cadre de la surveillance des masses d'eau françaises. Ceci correspondra davantage à aux pratiques mises en œuvre lors de l'élaboration des classes de dureté utilisées aujourd'hui pour le cadmium.

La dureté, telle que définie dans la codification Sandre, est exprimée en degré français. Dans la Directive, les classes de dureté sont exprimées en $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. **Une conversion sera donc systématiquement nécessaire.**

4.4 METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE POUR LE PLOMB

Il n'existe pas de modèle BLM disponible à ce jour pour le plomb.

La dernière version projet du Voluntary European Union Risk Assessment Report (EU-VRAR 2011)²⁹ en date du 21/01/2011 propose la dérivation d'une NQE biodisponible pour le plomb. Ceci repose sur la forte relation entre la concentration en carbone organique dissous et la toxicité chronique du plomb pour les organismes aquatiques.

La prise en compte de la biodisponibilité se fera donc selon l'équation 1 ci-dessous. Cette équation permet de calculer une PNEC site-spécifique :

$$\text{PNEC}_{\text{site}} = \text{PNEC}_{\text{référence}} + (1.2 \times (\text{COD} - \text{COD}_{\text{référence}})) \quad \text{équation 1}$$

avec :

$\text{PNEC}_{\text{site}}$ = Predicted No Effect Concentration = concentration sans effet prévisible dans les conditions du site considéré ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) ; cette PNEC site sera assimilée à une NQE site

$\text{PNEC}_{\text{référence}}$ (ou NQE générique ou de référence) = NQE pour des conditions de référence, NQE assurant que toutes les masses d'eau sont protégées ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

COD = concentration en Carbone Organique Dissous dans les conditions du site ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

$\text{COD}_{\text{référence}}$ = concentration moyenne en Carbone Organique Dissous, pour les tests d'écotoxicité, pour la PNEC référence, cette valeur est prise comme étant égale à $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

En pratique :

1) Pour chaque jour de mesure où les concentrations dissoutes ponctuelles en plomb sont disponibles, il s'agira de comparer directement à la NQE-CMA.

2) L'équation sera appliquée à chacune des concentrations ponctuelles du COD et du plomb. Une NQE_{site} sera calculée pour chaque journée de mesure. Il s'agira ensuite de calculer la moyenne annuelle des NQE_{site} et la moyenne annuelle des concentrations dissoutes ponctuelles. La moyenne des concentrations dissoutes ponctuelles sera alors comparée directement à la moyenne des NQE_{site} .

Dans le cas où la concentration en COD serait inférieure ou égale à $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, il n'y aura aucun intérêt à utiliser cette équation dans la mesure où dans ce cas-là, la $\text{PNEC}_{\text{site}}$ sera \leq à la NQE exprimée en concentration biodisponible, donc plus pénalisante pour le gestionnaire en termes d'évaluation de la qualité des masses d'eau vis-à-vis du plomb.

A titre d'information, dans le cadre des travaux réalisés par l'INERIS, des analyses statistiques réalisées sur les paramètres physico-chimiques sur chacune des agences de l'eau (Cf. § 5.4.1) ont été effectuées, il ressort que 118 stations ont une valeur moyenne en COD inférieure ou égale à $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Sur ces 118 stations, 105 se trouvent dans le bassin hydrographique Rhône-Méditerranée-Corse. **Ceci signifie qu'en cas de pollution en plomb au niveau de ces stations, la concentration dissoute sera considérée comme étant 100% biodisponible.**

²⁸ US-EPA, 2001 Update of Ambient Water Quality Criteria for Cadmium.

²⁹ EU-VRAR (2011) Lead and its compounds- 110121-UK-Lead revised final draft

4.5 CAS DU CHROME, DE L'ARSENIC ET DU MERCURE

A ce jour, aucun modèle BLM n'existe.

La concentration dissoute devra être prise en compte dans l'évaluation de la qualité des masses d'eau. Aucune correction ne pourra être apportée concernant leur biodisponibilité.

Il est à noter que pour ces éléments, la toxicité est fortement dépendante de leur spéciation (Cr(III), /Cr(VI), As(III)/As(V)/Methyl-, Ethyl-As, Hg/Me-Hg. De ce fait, plutôt que d'envisager la prise en compte de la biodisponibilité de ces espèces qui sont aujourd'hui mesurées « globalement » et non espèce par espèce, dans l'eau, il pourra être envisagé, dans le cas de masses d'eau déclassées par un de ces éléments, la réalisation de contrôle d'enquête en intégrant la détermination de la spéciation.

Dans le cas du mercure, il est à noter que selon la dernière proposition d'amendement de la Directive cadre sur l'Eau, il n'y a plus de NQE-MA pour l'eau, mais uniquement une NQE-CMA. C'est une NQE biote qui est proposée pour cet élément. Cela semble plus pertinent au regard de la capacité de bioaccumulation du mercure dans les biotes.

4.6 ESSAI D'APPLICABILITE DE LA METHODOLOGIE AUX MASSES D'EAU FRANÇAISES

Sont reprises ci-dessous les conclusions des essais d'applicabilité de la méthodologie de prise en compte de la biodisponibilité effectués par l'INERIS dans le cadre des travaux du Groupe d'Experts (GE). Le détail des actions qui ont été nécessaires à la réalisation de ces essais sont détaillés dans le chapitre 5 de ce guide.

Compte tenu de la simplicité d'utilisation en routine, du nombre restreint de paramètres d'entrée, et du fait de pouvoir étudier 3 métaux simultanément, c'est le modèle '**user-friendly**' **Biotic Ligand Model** Biomet® qui a été utilisé pour les différents tests réalisés par l'INERIS. Toutefois, d'autres modèles de toxicité chronique pourraient être utilisés.

La mise en œuvre des modèles BLM pour le cuivre, le nickel et le zinc a permis de montrer que :

- la biodisponibilité du métal, déterminée dans les conditions physico-chimique de la masse d'eau étudiée, est systématiquement inférieure pour le cuivre comparée à celles du nickel et du zinc.
- la biodisponibilité est plus faible pour le bassin hydrographique Loire-Bretagne comparativement à celle déterminée pour le bassin Rhin-Meuse, pour les 3 métaux.

La prise en compte de la biodisponibilité sera d'autant plus intéressante à prendre en compte pour les métaux pour lesquels une fréquence assez élevée de dépassement de la NQE ou PNEC a été observée. Ainsi, l'ordre décroissant des fréquences de dépassement de la NQE ou PNEC des métaux, toutes agences de l'eau confondues, est le suivant : Zn > Cu > As > Ni > Pb > Cr > Cd (0,08 $\mu\text{g.L}^{-1}$) > Hg > Cd (0,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Il faut noter que les pourcentages de dépassement sont assez élevés, de l'ordre de 20 à 30% des mesures réalisées à l'échelle d'un bassin pour des métaux comme le zinc ou le cuivre.

Parmi les métaux qui engendrent le plus de déclassement se trouvent ceux pour lesquels un modèle BLM est disponible : Zn, Cu et Ni. En revanche, l'arsenic, pour lequel aucun modèle n'existe, peut poser des problèmes lors de l'évaluation de l'état des masses d'eau.

Il ressort que, sur les 269 mesures de cuivre quantifiées (sur les 86 stations étudiées), 62% des concentrations sont apparues comme étant supérieures à la PNEC. Or, après application du BLM, toutes les concentrations biodisponibles déterminées sont inférieures à cette PNEC.

Pour le nickel, l'utilisation du modèle BLM réduit d'environ 50% l'occurrence des dépassements de la NQE, amenant à un pourcentage résiduel de 5% environ de dépassement.

Pour un même pourcentage de dépassement de NQE, 26% des concentrations biodisponibles en zinc restent supérieures à la NQE après application du modèle BLM.

Préalablement à toute mise en œuvre du modèle BLM, il est recommandé d'utiliser des données validées.

L'étude des gammes de variation des paramètres physico-chimiques a permis de montrer que les gammes de validation des modèles BLM pouvaient être dépassées dans un certain nombre de cas en France. En effet, il est apparu notamment qu'il y a des stations de mesure pour lesquelles 25% des pH mesurés sont inférieurs à la limite basse de la gamme de validation du modèle BLM.

Pour les concentrations en calcium, pour l'AELB et pour l'AERMC, les valeurs médianes minimales des concentrations mesurées sont inférieures à la limite basse de la gamme de validation des modèles BLM. Cela signifie que 25% des stations présentent des concentrations en calcium dissous inférieures à la borne basse de la gamme de validation des modèles BLM.

Ces valeurs hors des gammes de validation mesurées pour les paramètres physico-chimiques impliquent le fait qu'il est recommandé d'appliquer les modèles BLM sur les données de surveillance ponctuelles et de moyenniser ensuite les concentrations biodisponibles afin de comparer la moyenne à la NQE-MA.

Enfin, il est essentiel que les Agences de l'Eau pour lesquelles le problème de déclassement des masses d'eau par les métaux est avéré et récurrent, engagent une réflexion sur la stratégie de surveillance afin de **mettre en cohérence les mesures de paramètres physico-chimiques et celles des métaux**.

Si cette stratégie ne peut pas être envisagée immédiatement, il faudra alors réaliser l'analyse statistique des données de surveillance pour que ces informations soient disponibles en cas de besoin.

5 RESULTATS DE L'ETUDE PRELIMINAIRE A L'ELABORATION DE LA METHODOLOGIE

5.1 OBJECTIFS

Des études préliminaires à l'élaboration de la méthodologie proposée pour prendre en compte la biodisponibilité des métaux dans l'évaluation de la qualité des masses d'eau se sont rapidement avérées nécessaires. Ceci est dû d'une part, au fait que les modèles BLM évaluant la toxicité chronique des métaux ont été développés principalement par l'Université de Gand (en appui des industries des métaux) et par l'Environment Agency (GB). La France n'a pas été impliquée dans ces développements. Et d'autre part, même si les données de surveillance utilisées pour tester les modèles sont des données européennes (France incluse), elles correspondent à des données relativement anciennes au regard de l'évolution rapide de la réglementation en ce qui concerne la surveillance des masses d'eau. De plus, il est quasiment impossible de remonter à la source de ces données afin de savoir si celles-ci sont réellement représentatives des différents bassins hydrographiques français.

L'INERIS, appuyé par un groupe d'experts, a donc été amené dans le cadre de ses travaux réalisés pour l'Onema à tester les différents outils existants pour prendre en compte la biodisponibilité des métaux, les modèles BLM notamment, afin :

- 1) d'appréhender la sensibilité de ces modèles par rapport à la physico-chimie des masses d'eau françaises,
- 2) d'évaluer les variations de biodisponibilité à l'échelle d'un bassin hydrographique et à l'échelle nationale,
- 3) de proposer une mise en œuvre adaptée aux exigences de la réglementation mais également autant que faire se peut, adaptée aux pratiques des agences de l'eau afin de ne pas générer un surcroît de travail inacceptable,
- 4) d'identifier les situations problématiques lors de la prise en compte de la biodisponibilité en vue de fournir des solutions aux gestionnaires.

Pour ce faire, un plan d'analyse des données nationales de surveillance a été élaboré. Les différentes actions de ce plan sont détaillées ci-dessous :

a) Elaborer une base de données consolidée, contenant l'ensemble des paramètres et objets permettant de répondre aux objectifs définis ci-après.

b) A partir de cette base, les actions suivantes ont été menées :

Etude spatiale sur l'ensemble des stations des différents bassins hydrographiques :

Identifier les métaux déclassants parmi les 8 étudiés : Cd, Pb Ni, Hg, Zn, Cu, Cr et As.

→ Etude des fréquences cumulées des valeurs de concentrations dissoutes de métaux,

→ Etude des variations temporelles des concentrations en métaux,

→ Calcul des moyennes annuelles au niveau des stations où sont observés les dépassements - Comparaison des moyennes aux NQE-MA,

→ Application du modèle BLM pour les métaux qui en possède un.

Pour les autres métaux, c'est-à-dire ceux pour lesquels aucun modèle BLM n'existe, il est proposé de tester l'utilisation des modèles spécifiques de correction (dureté pour le cadmium, COD pour le plomb).

Etude spécifique du problème des données manquantes pour les paramètres physico-chimiques pris en compte dans le modèle BLM, quelle démarche adopter ?

Etude spécifique du problème des valeurs des paramètres physico-chimiques hors des gammes de validation du modèle BLM, quelle démarche adopter ?

c) Intégration des résultats de ces tests dans un logigramme d'évaluation du risque hiérarchisé et rédaction des recommandations sur la base de ces nouveaux essais associés à ceux réalisés sur le bassin Artois-Picardie et par EDF sur la Loire

5.2 LES MODELES DE BIODISPONIBILITE

5.2.1 MODELE DE LIGANDS BIOTIQUES : 'USER-FRIENDLY' BIOTIC LIGAND MODEL

Celui-ci est disponible gratuitement sur le site internet suivant :

<http://www.bio-met.net/bio-met-bioavailability-tool/>

Ce modèle permet de gérer 3 métaux simultanément : Cu, Zn et Ni.

Cet outil est un modèle convivial qui calcule les normes locales de qualité environnementale pour le cuivre, le nickel et le zinc à partir des informations locales, site spécifiques, à partir de trois paramètres de qualité de l'eau : le pH, la concentration en carbone organique dissous (COD) et la concentration en calcium dissous. L'outil permet également de calculer la concentration en métal biodisponible et le ratio de caractérisation des risques (RCR).

Les NQE sont fondées sur des valeurs obtenues à partir des HC₅ déterminées à l'aide des modèles complets de ligand biotique pour le cuivre, le nickel et le zinc.

Les données de sortie sont : la concentration biodisponible, le BioF, la NQE_{site-spécifique} et le RCR.

- Concentration biodisponible : la part de métal dissous qui pourra interagir avec le biote
- BioF : facteur de biodisponibilité, calculé en divisant la NQE générique³⁰ par la NQE_{site-spécifique}. Cela permet de connaître la proportion de métal biodisponible par rapport à la concentration en métal dissous du site.
- NQE_{site-spécifique} : il s'agit d'une concentration en métal dissous, considérée à l'échelle du site, c'est-à-dire dépendamment des conditions physico-chimiques de ce site, comme ne pouvant aboutir à des effets environnementaux négatifs.
- RCR : Ratio de caractérisation de risque, également appelé quotient de risque.

Un exemple de feuille de calcul est présenté en Annexe 1.

Ces modèles ont été validés pour des gammes précises pour les paramètres d'entrée. Ces gammes de validation sont décrites dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2 : Gammes de validation des modèles BLM

Métal	pH	Ca (mg.L ⁻¹)
Cu	6,0 – 8,5	3,1 - 93
Ni	6,5 – 8,2	3,8 - 88
Zn	6,0 – 8,0	5 - 160

Pour le COD, les modèles sont validés sur toute la gamme de concentrations mesurées pour ce paramètre (de 0,1 à 10,3 mg.L⁻¹).

5.2.2 MODELE BLM COMPLET POUR LE CUIVRE

Le modèle BLM décrit par Di Toro³¹ est un modèle flexible dans la mesure où l'ensemble des paramètres de l'eau pouvant modifier l'écotoxicité d'un métal sont pris en compte. D'un point de vue mécanistique, le BLM se base sur deux modèles théoriques précurseurs : le GSIM « Gill Site Interaction Model » (GSIM) et le « Free-Ion Activity Model » (FIAM), ou modèle de l'ion libre.

Le GSIM proposé par Pagenkopf en 1983³² est un modèle qui permet d'estimer les interactions de surface au niveau des branchies de poissons. Il prend en compte le fait que le pH et l'alcalinité peuvent modifier la spéciation d'un métal comme sa complexation par des anions majeurs. En revanche, les interactions avec la matière organique ne sont pas considérées dans ce modèle. A partir de ce modèle, R. P. Layle *et al.* ont élaboré des méthodologies pratiques permettant de déterminer les constantes d'affinités entre un métal et

³⁰ Les NQE génériques utilisées par le modèle Biomet dans le cadre des travaux rapportés ici pour le cuivre, le nickel et le zinc sont respectivement égales à 1, 2 et 10,9 µg.L⁻¹. Ces NQE génériques sont celles mises en œuvre par le Royaume-Uni. Elles peuvent être modifiées pour chaque état membre utilisant d'autres NQE génériques.

³¹ Di Toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R., Santore, R.C., Environ. Toxicol. Chem., 20 (2001) 2383 - 2396

³² Pagenkopf, G.K., Environ. Sci. Technol., 17 (1983) 342-347

les branchies de poissons via des expositions de courte durée (2 – 3 H) à des faibles concentrations de métaux (Richards et Playle, 1998³³, Playle *et al.*, 1992³⁴).

Le modèle de l'ion libre (Morel, 1983)³⁵ repose sur l'hypothèse majeure selon laquelle la toxicité d'un métal est essentiellement liée à sa part d'ions libres. Ce modèle développé au début des années 80 et revu au début des années 2000 (Brown et Markich, 2000)³⁶ focalise sur les interactions entre les cations métalliques et les sites d'action toxique des algues. En revanche, ce modèle considère les interactions potentielles avec la MOD (matière organique dissoute) (Niyogi et Wood, 2004)³⁷.

Le BLM tient compte des cations majeurs, pouvant entrer en compétition avec le métal libre (Ca, Na, Mg et H), dans les réactions de complexation impliquant des ligands abiotiques (matières organiques dissoutes, chlorures, carbonates, sulfures etc...). Le BLM présente l'avantage d'intégrer l'ensemble des informations fournies par les différents modèles évoqués ci-dessus. L'intérêt de ce modèle est aussi de tenir compte de la densité des sites d'action toxique (Paquin *et al.*, 2002)³⁸. L'ensemble des mécanismes mis en jeu est décrit dans la Figure 4.

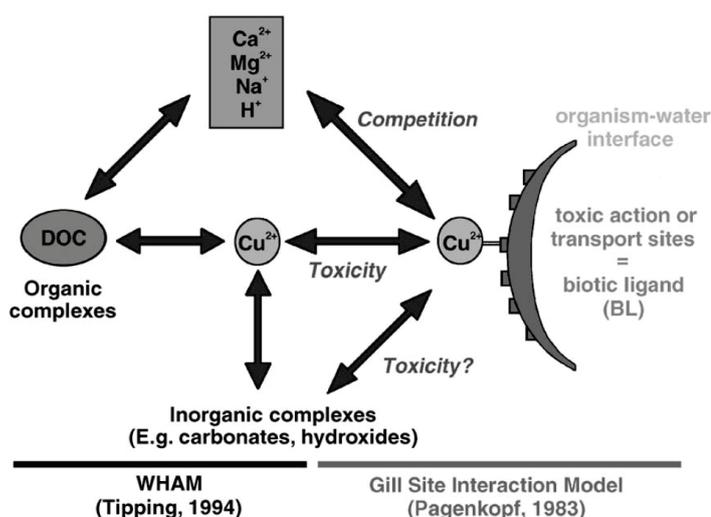


Figure 4 : Mécanismes pris en compte dans le modèle du ligand biotique, Janssen *et al.* (2003)

Un des modèles BLM complets permettant de prédire la toxicité aiguë de quelques métaux est disponible sous le lien suivant : <http://www.hydroqual.com/wr.blm.html>.

5.2.3 MODELES BLM DE DELTARES

Deltares (NL) a développé un modèle BLM complet (avec plus d'une dizaine de paramètres d'entrée) pour Cu, Ni et Zn qui tourne sous R³⁹. Ce modèle a été développé en intégrant, à la fois, des données d'écotoxicité disponibles dans la littérature et les données utilisées dans le cadre des évaluations de risques faites au niveau européen (RAR : Risk Assessment Report).

Ils ont ainsi pu reconstruire des courbes SSD (species sensitivity distributions). Cet outil a été validé pour l'ensemble des masses d'eau néerlandaises.

Ce modèle requiert un grand nombre de données d'entrées.

Cet outil devrait être testé sur les données de surveillance françaises en collaboration avec Deltares et le gouvernement néerlandais fin 2012/début 2013. Il n'est pour le moment pas disponible gratuitement.

³³ Richards, J.G., Playle, R.C., *Comp. Biochem. Physiol. C*, 119 (1998) 185 - 197

³⁴ Playle, R.C., Gensemer, R.W., Dixon, D.G., *Environ. Toxicol. Chem.* 11 (1992) 381 - 391

³⁵ Morel, F.M.M., 1983. *Principles of Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York

³⁶ Brown, P.L., Haworth A., Sharland, S.M., Tweed C.J. HARP-HRQ: an extended version of the geochemical code PHREEQE, 1991, United Kingdom Atomic Energy Authority, Oxford

³⁷ Niyogi, S., Wood, C.M., *Environ. Sci. Technol.*, 38 (23) (2004) 6177 -6192

³⁸ Paquin, P.R., Gorsuch J.W., Apte, S., Batley, G.E., Bowles, K.C., Campbell, P.G.C., Delos, C.G., Di Toro, D.M., Dwyer, R.L., Galvez, F., Gensemer, R.W., Goss, G.G., Hogstrand, C., Janssen, C.R, McGeer, J.C., Naddy, R.B, Playle, R.C., Santore, R.C., Schneider, U., Stubblefield, W.A., Wood, C.M. and Wu K.B., *Comp. Biochem. Physiol. C*, 133 (2002) 3

³⁹ Deltares (2010). Biotic ligand models: availability, performance and applicability for water quality assessment. 36p. www.sofie.nl/xmlpages/TXP/files?p_file_id=21525

Compte tenu de la simplicité d'utilisation en routine, du nombre restreint de paramètres d'entrée, et du fait de pouvoir étudier 3 métaux simultanément, c'est le modèle 'user-friendly' **Biotic Ligand Model** Biomet® qui a été utilisé pour les différents tests réalisés par l'INERIS.

5.2.4 PRISE EN COMPTE DE LA BIODISPONIBILITE POUR LE PLOMB

La dérivation de la NQE repose sur l'hypothèse que le plomb lié au carbone organique dissous n'est pas biodisponible. La concentration en plomb sous sa forme ion libre Pb^{2+} et sous la forme d'espèces solubles a été calculée à l'aide des logiciels de spéciation Visual MINTEQ et WHAM. Dans les calculs, l'ion libre comme les espèces inorganiques solubles ont été assimilées à la concentration totale en ion libre Pb^{2+} pouvant avoir un effet toxique sur les organismes.

En fait les essais d'écotoxicité réalisés ont pu démontrer que la présence de carbone organique dissous réduisait la disponibilité du plomb. Toutefois, il a été plus difficile de relier cette disponibilité à d'autres paramètres physico-chimiques ; de ce fait, l'élaboration d'un modèle BLM n'a pu être envisagé pour cet élément.

Une approche prenant en compte uniquement l'effet de la concentration en carbone organique dissous a donc été mise en œuvre. Six espèces biologiques ont été soumises à des concentrations variables en plomb en présence de différentes concentrations en carbone organique dissous (COD).

Dans la majorité des essais réalisés, une relation linéaire a pu être observée entre la concentration en COD et l'EC₁₀ observé (à un niveau de confiance de 95%). Un grand nombre d'espèces biologiques testées, *Ceriodaphnia dubia*, *Pimephales promelas*, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Philodina rapida* ou *Lemna minor*, a montré une forte influence de la présence de COD sur la réduction de la toxicité du plomb mais d'autres espèces biologiques n'ont montré que très peu d'effets liés à la teneur en COD sur la toxicité du plomb.

Une étude de la régression de la concentration en COD dans les milieux d'essai par rapport au ratio NOEC/EC₁₀ pour le plomb, pour diverses espèces d'eau douce a été menée.

La pente de la relation établie entre l'EC₁₀ et la concentration en COD a été déterminée comme étant égale à 1,2 ($\mu g.L^{-1} Pb EC_{10}$ par $mg.L^{-1} COD$).

Cette valeur de 1,2 se retrouve dans l'équation ci-dessous ; équation permettant de calculer une PNEC site-spécifique :

$$PNEC_{site} = PNEC_{référence} + (1.2 \times (COD - COD_{référence})) \quad \text{équation 1}$$

Equation dans laquelle :

$PNEC_{site}$ = Predicted No Effect Concentration = concentration sans effet prévisible dans les conditions du site considéré ($\mu g.L^{-1}$)

$PNEC_{référence}$ (ou NQE générique ou de référence) = NQE pour des conditions de référence, NQE assurant que toutes les masses d'eau sont protégées ($\mu g.L^{-1}$)

COD = concentration en Carbone Organique Dissous dans les conditions du site ($mg.L^{-1}$)

$COD_{référence}$ = concentration moyenne en Carbone Organique Dissous, pour les tests d'écotoxicité, pour la PNEC référence, cette valeur est prise comme étant égale à $1,0 mg.L^{-1}$.

5.3 CHOIX DES STATIONS ET DES BASSINS HYDROGRAPHIQUES ETUDIÉS

Selon l'arrêté du 25 janvier 2010, l'évaluation de l'état écologique d'une masse d'eau possédant plusieurs sites de suivi représentatifs, la classe d'état écologique de la masse d'eau est déterminée par la classe d'état la plus basse de ces sites.

Dans le cas de l'évaluation de l'état chimique, celui-ci correspond :

- à l'état chimique de ces stations, lorsque les classes des états de chacune de ces stations coïncident ;
- sinon à l'état chimique de la station pour laquelle il y a un minimum de polluants dont l'état chimique est inconnu ;
- enfin, à l'état chimique de la station la plus déclassante lorsque l'on dispose de données de niveau de confiance équivalent pour plusieurs stations de suivi d'une même masse d'eau.

C'est pourquoi dans le cadre de la mise en œuvre de la méthodologie visant à prendre en compte la biodisponibilité des métaux, des masses d'eau possédant plusieurs stations de suivi ont été sélectionnées. Ceci a été réalisé dans le but d'étudier la variation spatiale de la biodisponibilité.

En fonction du risque identifié de non respect des objectifs environnementaux de la DCE, deux types de réseau, correspondant aux niveaux de contrôle exigés par la directive, ont été mis en place sur les cours d'eau :

- un **réseau de contrôle de surveillance** qui doit permettre d'évaluer l'état général des eaux à l'échelle de chaque district et son évolution à long terme. Ce réseau doit être pérenne et doit être constitué de sites représentatifs des diverses situations rencontrées sur chaque district. Ce réseau pérenne a été mis en œuvre au 1^{er} janvier 2007. Il remplace le Réseau National de Bassin (RNB) et le Réseau Complémentaire de Bassin (RCB).
- un **réseau de contrôle opérationnel** (programme défini suivant les résultats de la caractérisation des masses d'eau et du programme de contrôle de surveillance) afin « d'établir l'état chimique de toutes les masses d'eau superficielles identifiées comme courant un risque de non atteinte du bon état à l'horizon 2015, établir la présence de toute tendance à la hausse à long terme de la concentration d'un quelconque polluant suite à l'activité anthropogénique » et informer des renversements de ces tendances à la hausse. Le contrôle opérationnel consiste en la surveillance des seuls paramètres à l'origine du déclassement des masses d'eau. Cette surveillance a vocation à s'interrompre dès que la masse d'eau recouvrera le bon état. En cela ce réseau est non pérenne.

Pour les métaux, seules les données issues du réseau de contrôle de surveillance ont été exploitées lors de ce travail.

Les principes de la codification hydrographique

Chaque élément du réseau hydrographique est identifié par un code à 8 caractères dont :

- les quatre premiers font référence à la zone hydrographique, les deux premiers (0x) chiffres faisant directement référence au bassin (Tableau 3);
- les trois suivants identifient l'entité hydrographique dans la zone ;
- le dernier indique le milieu aquatique codifié (cours d'eau, plan d'eau, bras...).

L'ensemble du territoire français est divisé en zones élémentaires appelées 'zones hydrographiques'. Leurs limites s'appuient sur celles des bassins versants topographiques. Les zones hydrographiques sont agrégées en sous-secteurs, puis secteurs, puis régions. A titre d'exemple, le bassin Seine-Normandie est découpé en 4 régions, 35 secteurs, 170 sous-secteurs et 988 zones.

Les codes des agences de l'eau sont détaillés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Codes des Agences de l'Eau

Agence	Acronyme
Agence de l'Eau Artois-Picardie	AEAP ou AP
Agence de l'Eau Rhin-Meuse	AERM ou RM
Agence de l'Eau Seine-Normandie	AESN ou SN
Agence de l'Eau Loire-Bretagne	AELB ou LB
Agence de l'Eau Adour-Garonne	AEAG ou AG
Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse	AERMC ou RMC

5.3.1 BASES DE DONNEES – DONNEES EXPLOITEES

La réalisation du travail nécessaire à l'élaboration du guide s'est faite à l'aide de deux bases de données :

- une première base de données provenant du SOES. Celle-ci ne contenait que des informations sur les métaux pour les années 2007, 2008 et 2009.

Seules les concentrations dissoutes ont été exploitées. Celles-ci n'étaient disponibles que pour 3 agences de l'eau : Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Agence de l'Eau Loire-Bretagne et Agence de l'Eau Seine-Normandie.

- une seconde base de données, la base de données SEEE (Systèmes d'Evaluation de l'Etat des Eaux) intégrant toutes des données rapportées par les Agences de l'Eau chaque année à l'ONEMA contenant l'ensemble des paramètres physico-chimiques mesurés entre 1970 et 2008. Seules les années 2000 à 2008 ont été exploitées dans le cadre des travaux présentés ici. Le

pH, le calcium, et la carbone organique, paramètres physico-chimiques utilisées dans l'ensemble des travaux rapportés dans ce guide, correspondent respectivement aux codes sandre suivants : 1302, 1374, 1841.

Il faut signaler que la fréquence de mesure, la nature des mesures (fraction analysée, paramètres étudiés, ...) et le rendu des mesures réalisées (valeurs des LQ, précision des résultats, ...), tant pour les métaux que pour les paramètres physico-chimiques, sont très variables d'une agence de l'eau à l'autre, d'une station de mesure à une autre au sein d'un même bassin, d'une année à l'autre, ...etc⁴⁰.

5.3.2 ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES DONNEES DE SURVEILLANCE

Les analyses statistiques, calcul de la moyenne arithmétique, la médiane, le 25^{ème} percentile et le 75^{ème} percentile pour les 3 paramètres pris en compte dans le modèle BLM Biomet® décrit précédemment ont été effectuées (pour le cuivre, le nickel et le zinc), lorsque les données étaient disponibles, à l'échelle de la station de surveillance. **Ceci a été réalisé pour toutes les stations de tous les bassins hydrographiques métropolitains.**

5.3.3 MASSES D'EAU ETUDIEES POUR LA BIODISPONIBILITE

Le choix des masses d'eau s'est fait en premier lieu sur la base de la cohérence des données disponibles. En effet, les études menées reposent sur le fait de connaître de façon la plus précise possible la physico-chimie du milieu dans lequel sont mesurés les métaux un jour J donné.

Le croisement de la base de données des paramètres physico-chimiques avec celles des métaux a été effectué à l'aide du logiciel R afin d'identifier les masses d'eau remplissant ce critère. Pour ce faire, une période de ± 3 jours a été prise en compte dans la recherche.

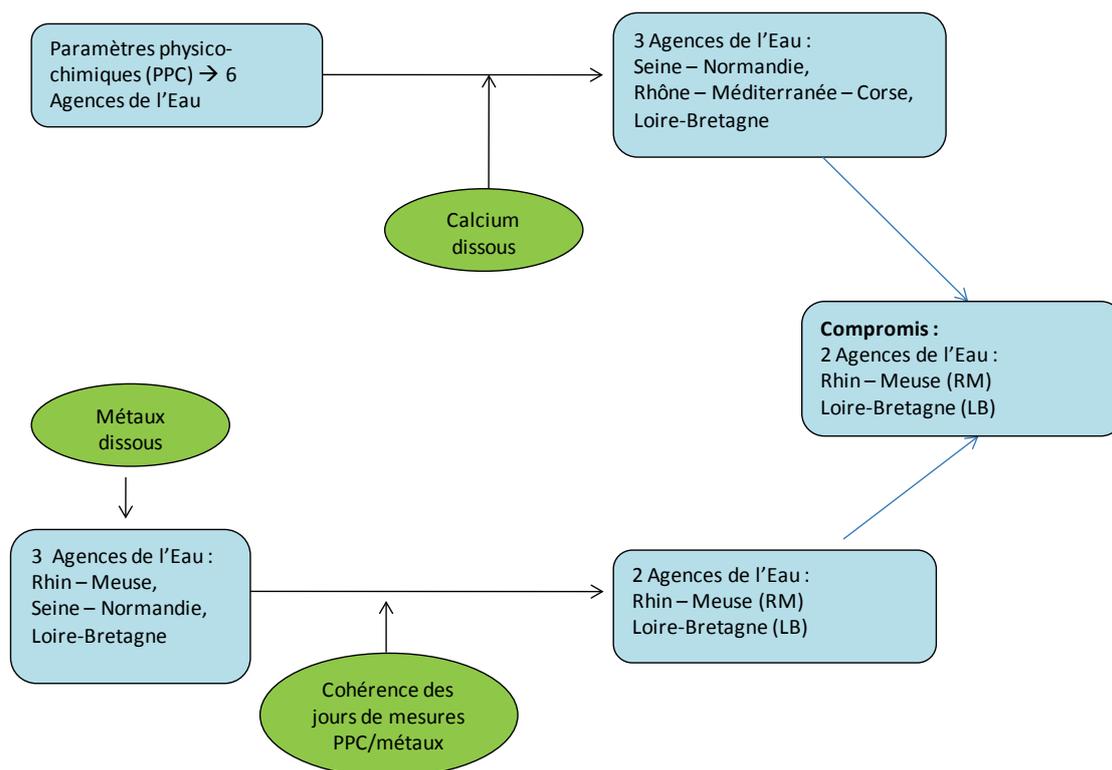


Figure 5 : Sélection des données exploitables pour la mise en œuvre des modèles BLM

⁴⁰ Il est à noter que la réglementation a sensiblement évolué entre 2007 et 2009. Ceci peut expliquer le manque d'homogénéité des données disponibles.

Parmi les données disponibles dans l'extraction faite par l'Onema de la base de données du SEEE, la concentration en métal dissout n'est disponible que pour 3 Agences de l'Eau entre 2007 et 2009 : AERM, AESN et AELB⁴¹.

La vérification du critère de concomitance de mesure entre les paramètres physico-chimiques et les métaux a éliminé l'AESN.

Le croisement de ces critères avec le fait de mesurer le calcium sur la fraction dissoute n'a permis de conserver que l'AELB.

Cependant, afin d'étudier un plus large territoire, il a été décidé d'étudier les masses d'eau de l'Agence Rhin-Meuse, qui mesure les métaux dissous, même si les mesures en calcium sont réalisées sur eau brute. Ceci en raison du fait, d'une part que le Rhin, également étudié au regard des pollutions métalliques par les Allemands et les Néerlandais, appartient à ce bassin. D'autre part, l'intérêt était également d'avoir un bassin hydrographique pour lequel les conditions physico-chimiques du milieu sont différentes du bassin Loire-Bretagne et du bassin Artois-Picardie précédemment étudié par l'INERIS [rapport INERIS DRC-10-102844-01062A convention INERIS-ONEMA 2009].

De plus, l'étude comparative réalisée au niveau de quelques stations de mesure de l'AESN pour lesquelles des mesures de calcium ont été faites à la fois sur la fraction dissoute et sur l'eau brute a permis de montrer que l'écart est relativement faible pour des gammes de concentrations en calcium relativement élevées ($> 60 \text{ mg.L}^{-1}$) (Figure 4).

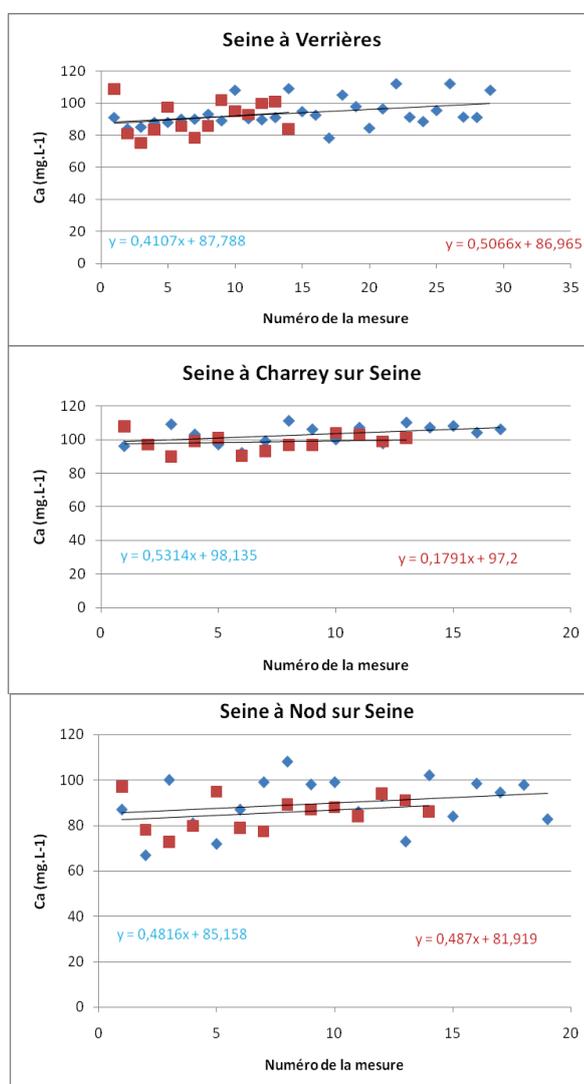


Figure 6 : Variations des concentrations dissoutes (en rouge) et totales (en bleu) en calcium au niveau de 3 stations de surveillance

⁴¹ Seules des données disponibles ont été exploitées, aucune reconstitution de concentrations dissoutes à partir de concentrations totales et de valeurs de kd/MES n'a été réalisée lors de ces essais.

5.3.4 REPRESENTATION GEOGRAPHIQUE (SIG)

Les masses d'eau étudiées ont été positionnées au sein du bassin concerné à l'aide du logiciel ArcGIS disponible à l'INERIS. Afin d'étudier les variations spatiales de la biodisponibilité, il s'est agi d'étudier préférentiellement les masses d'eau appartenant à un même continuum.

5.4 ANALYSES STATISTIQUES ET SELECTION DES DONNEES

Les analyses statistiques ont été réalisées à l'INERIS à l'aide du logiciel R.

La fréquence des mesures à réaliser dans le cadre de la surveillance des eaux de surface est décrite dans la circulaire DCE 2006/16⁴² abrogée depuis et remplacée par les arrêtés de janvier⁴³ et juillet 2010⁴⁴ et juillet 2011.

Pour les paramètres physico-chimiques, étudiés sur la période 2000 – 2008, la circulaire préconisait de les analyser 6 fois par an tous les ans.

Par ailleurs, le suivi des substances prioritaires doit être fait à raison de 12 fois par an sur deux années pour un plan de gestion sur 6 ans.

Cela signifie que, sur 3 ans, il devrait y avoir, dans les bases de données, 12 mesures d'un métal donné au minimum par station entre 2007 et 2009.

Pour les paramètres physico-chimiques, cela représente 108 données si la station a été suivie sur les 9 ans étudiés. Toutefois, une fois la sélection des bassins hydrographiques et des stations faite, il est apparu que certaines stations étaient depuis très récemment intégrées dans les réseaux de surveillance.

Pour cette raison, ainsi que dans le but d'avoir des analyses statistiques fiables, l'analyse des données n'a été effectuée que sur les stations de surveillance pour lesquelles les données disponibles étaient au moins au nombre de 12 pour les métaux et au nombre de 7 pour les paramètres physico-chimiques.

5.4.1 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES - MODALITES DE CALCUL

Pour le calcium et le carbone organique, les analyses statistiques ont été réalisées sur les concentrations dissoutes dans la mesure où les modèles BLM prennent en compte cette fraction. Tous les calculs et analyses statistiques doivent être réalisés pour un type de fraction donnée (23 : eau brute, 3 : eau filtrée par exemple). Il ne faut pas mélanger les fractions.

Pour le calcium et le carbone organique, les calculs ont été réalisés sur les résultats pour lesquels les « codes paramètres » étaient égaux à :

- 1 « résultats compris entre la limite de quantification et le seuil de saturation du paramètre »
- 10 « résultats inférieurs à la limite de quantification »
- 2 « résultats inférieurs à la limite de détection.

Les résultats « <LQ » et « <LD » ont été pris comme étant égaux à LQ/2 et LD/2 tel que décrit dans la Directive 2009/90/CE du 31 juillet 2009⁴⁵. En effet, il est apparu que selon les laboratoires et/ou selon les Agences de l'Eau, les limites de détection ont parfois été confondues avec les limites de quantification.

Les résultats correspondant à d'autres codes paramètres, « supérieurs au seuil de saturation » notamment ou sans codes paramètres, n'ont pas été pris en compte dans les analyses statistiques.

⁴² Circulaire DCE 2006/16 : document de cadrage pour la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôle d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau)

⁴³ Arrêté du 25/01/2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R.212-10, R.212-11 et R.212-18 du code de l'environnement

⁴⁴ Arrêtés du 8/07/2010 et 29/07/2011 modifiant l'arrêté du 25/01/2010.

⁴⁵ DIRECTIVE 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux

Les analyses statistiques ont consisté au calcul de la moyenne, la médiane, 25^{ème} percentile et 75^{ème} percentile pour les 3 paramètres à l'échelle de la station de surveillance. **Ceci a été réalisé à l'échelle de la station, pour toutes les stations de tous les bassins hydrographiques métropolitains.**

Pour le pH, les calculs ont été effectués sur les concentrations en $[H^+]$. De plus, il a été jugé préférable de prendre la médiane et non la moyenne, cette dernière étant beaucoup plus influencée par les valeurs extrêmes ($[H^+] = 10^{-3}$ ou $10^{-9,5}$ par exemple) qui auront beaucoup plus de poids dans le cas du pH compte tenu de l'échelle logarithmique.

Les gammes de variation du COD, Ca, et pH sont présentées ci-après bassin hydrographique par bassin hydrographique.

Les résultats de l'étude de variations des paramètres physico-chimiques sont présentés sous forme de tableaux avec comme informations reportées :

- Médiane minimale = valeur médiane la plus basse observée pour l'ensemble des stations de mesure pour une AE donnée
- Médiane maximale = valeur médiane la plus élevée observée pour l'ensemble des stations de mesure pour une AE donnée
- 25^{ème} percentile minimum : valeur la plus basse des 25^{ème} percentiles obtenus pour l'ensemble des stations de mesure pour une AE donnée
- 25^{ème} percentile maximum : valeur la plus élevée des 25^{ème} percentiles obtenus pour l'ensemble des stations de mesure pour une AE donnée
- 75^{ème} percentile minimum : valeur la plus basse des 75^{ème} percentiles obtenus pour l'ensemble des stations de mesure pour une AE donnée
- 75^{ème} percentile maximum : valeur la plus élevée des 75^{ème} percentiles pour l'ensemble des stations de mesure pour une AE donnée
- **xx** : valeurs hors gamme de validation du paramètre pour au moins un des métaux (Cu, Ni ou Zn) pour l'AE étudiée.

→ Les résultats obtenus pour la médiane sont également présentés sous la forme d'une boîte à moustache.

Une "boîte à moustaches" également appelée "Box Plot" est une représentation graphique des paramètres de distribution d'une variable, inventée par Tukey en 1977. Il en existe plusieurs variantes. Celle utilisée dans le cas de l'étude présentée dans ce rapport intègre :

- les **premier et troisième quartiles** (q1 et q3) : bordures inférieure et supérieure de la boîte rectangulaire (correspondant à 25 et 75% des valeurs)
- la **médiane** : trait horizontal long au sein de la boîte rectangulaire (50% des valeurs)
- les **extrémités inférieure et supérieure** des moustaches : marques en forme de tiret (-) située sur le trait vertical, et correspondant respectivement à la plus petite données supérieure à $q1 - 1,5*(q3 - q1)$, et à la plus grande donnée inférieure à $q3 + 1,5*(q3 - q1)$;
- les **minimum et maximum** : marques extrêmes en forme de cercle (o) ; si le minimum, ou le maximum, n'est pas confondu avec le tiret d'extrémité de moustache, c'est qu'il s'agit d'une valeur atypique ("outlier") mais pas nécessairement aberrante.

5.4.2 METAUX - MODALITES DE CALCUL

Fréquence cumulée des concentrations :

Il s'agit d'une représentation graphique de la fréquence (%) à laquelle les concentrations obtenues ont été mesurées en fonction des concentrations dissoutes mesurées :

→ fréquence = f(concentration).

Seules les mesures supérieures à la limite de quantification ont été considérées.

Seules les concentrations dissoutes ont été prises en compte pour chaque métal.

En revanche, dans le cadre de la réalisation de ces travaux, il n'a pas été recherché les éventuelles données aberrantes, les erreurs de prélèvement, d'analyse ou de saisie des données.

Les données pour lesquelles les limites de quantification sont apparues comme étant supérieures aux NQE ou PNEC_{eau} n'ont pas été prises en compte lors de l'analyse des données.

Les valeurs des NQE ou PNEC sont reportées sur les figures représentant ces fréquences cumulées sous la forme d'un trait en pointillés violets (Cf. § 5.5.2).

5.5 RESULTATS

5.5.1 GAMMES DE VARIATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

5.5.1.1 pH

Tableau 4 : Bilan sur les stations prises en compte pour chaque Agence de l'Eau pour l'analyse statistique

AE	Nb total stations/AE	Nb stations sans mesure	nb station avec nb mesures <7	Nb total stations retenues
AP	197	0	0	197
RM	476	16	6	454
SN	1845	133	5	1707
LB	1582	74	8	1500
AG	1259	18	15	1226
RMC	4333	114	46	4173

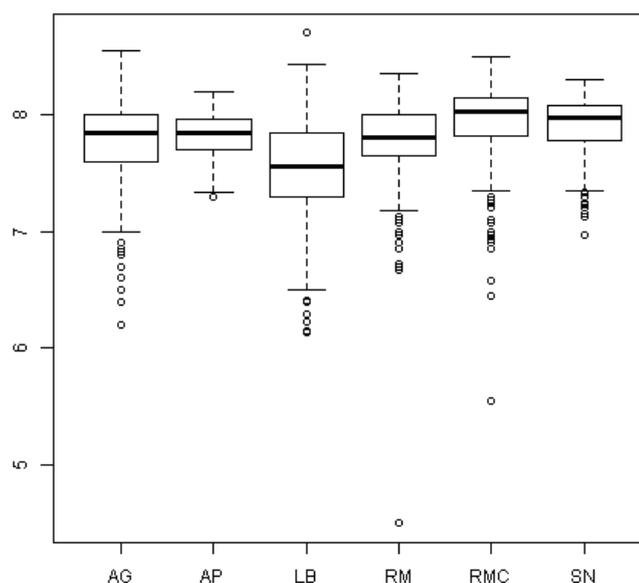
En dehors de l'Agence Artois-Picardie, toutes les autres agences de l'Eau possèdent un certain nombre de stations pour lesquelles aucune mesure de pH n'est disponible sur la période étudiée.

Tableau 5 : Bilan des analyses statistiques sur le pH

AE	médiane minimale	médiane maximale	25 ^{ème} Percentile minimum	25 ^{ème} Percentile maximum	75 ^{ème} percentile minimum	75 ^{ème} percentile maximum
AP	7,3	8,2	7,17	8,08	7,36	8,73
RM	4,5	8,35	4,33	8,23	4,7	8,53
SN	6,98	8,30	6,8	8,2	7,2	8,49
LB	6,14	8,7	5,76	8,33	6,41	9,06
AG	6,2	8,55	5,4	8,40	6,3	8,73
RMC	5,55	8,5	5,45	8,40	5,73	8,7

Une représentation graphique de la distribution des pH médians pour chacun des bassins hydrographiques est présentée ci-dessous.

Répartition de la médiane pH par bassin



Il ressort de cette analyse statistique d'une part que les pH médians les plus bas sont observés pour le bassin LB, le plus élevé étant observé pour l'AERMC et l'AESN. Les plus faibles dispersions, au sein d'un bassin hydrographique donné, sont observées pour l'AEAP. D'autre part, il ressort que pour 4 agences sur 6, le pH minimum déterminé pour le 25^{ème} percentile est inférieur à la limite basse de la gamme de validation du modèle BLM pour le pH. Cela signifie qu'il y a des stations de mesure pour lesquelles 25% des pH mesurés sont inférieurs à une valeur qui est elle-même déjà trop faible pour être prise en compte dans les modèles BLM. Par ailleurs, pour les 6 agences de l'eau, il ya des stations pour lesquelles le pH maximum observé pour le 25^{ème} percentile est supérieur à la limite haute de la gamme de validation. Il y a donc des stations de mesure pour lesquelles 75% des pH mesurés sont supérieurs à cette limite haute.

5.5.1.2 CALCIUM

Tableau 6 : Bilan sur les stations prises en compte dans l'analyse statistique

AE	Nb total stations/AE	Nb stations sans mesure	nb station avec nb de mesures <7	Nb total stations retenues
AP	197	197	0	0
RM	476	476	0	0
SN	1845	138	20	1687
LB	1582	111	7	1464
AG	1259	1259	0	0
RMC	4333	153	26	4154

Tableau 7 : Bilan des analyses statistiques sur le calcium dissous

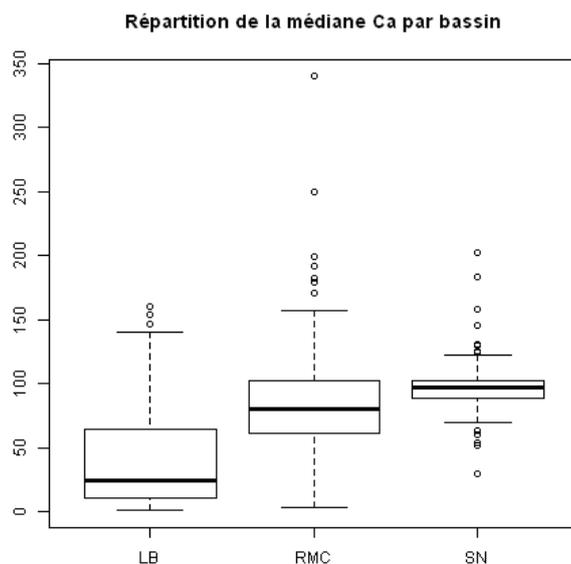
AE	Moyenne		médiane		25 ^{ème} Percentile		75 ^{ème} percentile	
	minimale	maximale	minimale	maximale	minimum	maximum	minimum	maximum
AP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
RM	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SN	26,44	180,82	30	202	14,8	140,5	33,5	210,25
LB	1,36	215,45	1,2	160	1,1	143,75	1,5	334,25
AG	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
RMC	2,93	307	3	340	2,5	323	3,6	350

ND = non disponible

Pour 3 agences de l'eau sur 6, aucune concentration en calcium dissous n'est disponible dans les bases de données pour les années étudiées.

Un grand nombre de mesures sont hors des gammes de validation. Pour l'AEALB et pour l'AERMC, les valeurs médianes minimales sont inférieures à la limite basse de la gamme de validation des modèles BLM. Cela signifie que 25% des stations présentent des concentrations en calcium dissous inférieures à la borne basse de la gamme de validation des modèles BLM. Dans le même temps, pour les 3 agences, 25% des stations présentent des concentrations en calcium dissous supérieures à la borne haute de la gamme de validation du modèle BLM pour le nickel et le cuivre.

Comme pour le pH, une représentation graphique de la distribution des concentrations médianes en calcium, pour chacun des bassins hydrographiques, est présentée ci-dessous.



Les gammes de concentrations en calcium dissous varient assez fortement d'un bassin à l'autre.

5.5.1.3 CARBONE ORGANIQUE DISSOUS

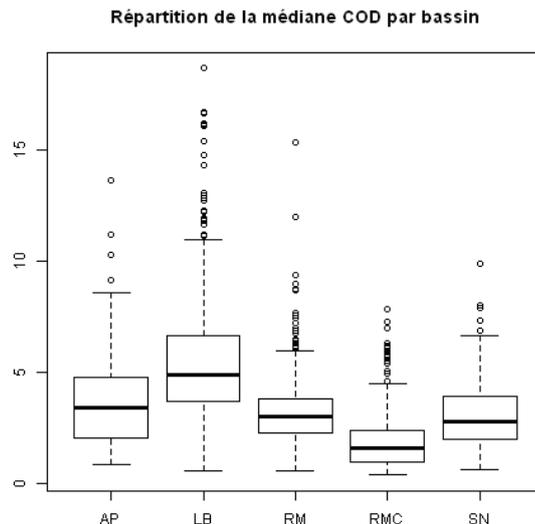
Tableau 8 : Bilan sur les stations prises en compte dans l'analyse statistique

AE	Nb total stations/AE	Nb stations sans mesure	nb station avec nb<7	Nb total stations retenues
AP	197	0	0	197
RM	476	17	7	452
SN	1845	128	10	1707
LB	1582	77	10	1495
AG	1259	1259	0	0
RMC	4333	126	35	4172

Tableau 9 : Bilan des analyses statistiques sur le COD

AE	Moyenne		médiane		25 ^{ème} Percentile		75 ^{ème} percentile	
	minimale	maximale	minimale	maximale	minimum	maximum	minimum	maximum
AP	0,972	16,62	0,85	13,65	0,75	12,45	1	14,5
RM	0,65	16,61	0,6	15,35	0,5	13	0,7	22,03
SN	0,77	10,85	0,65	9,9	0,36	8,79	0,8	11,25
LB	0,80	17,5	0,6	18,7	0,5	15	0,925	23
AG	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
RMC	0,46	22,439	0,4	7,85	0,23	6,08	0,48	16,5

ND = non disponible



La teneur médiane en COD la plus faible est observée pour l'AERMC. La teneur médiane en COD la plus élevée est observée pour l'AELB. C'est pour cette agence qu'est observée la plus forte dispersion des valeurs.

L'AERMC est l'AE pour laquelle les teneurs en COD présentent la distribution la plus resserrée.

5.5.2 GAMMES DE VARIATION DES METAUX

Les variations des concentrations mesurées pour les différents métaux sont représentées sous la forme de fréquences cumulées pour chacun des bassins hydrographiques considérés.

Pour chaque métal et pour la période étudiée (2007 – 2009), un tableau a été élaboré indiquant :

- Le nombre de mesures réalisées dans le bassin
- Le nombre de mesures pour lesquelles la concentration en métal dissous est supérieure à la limite de quantification
- Le pourcentage de quantification de chaque métal par rapport au nombre de mesures réalisées dans chaque bassin
- Le nombre de mesures pour lesquelles la concentration dissoute en métal est supérieure à la PNEC ou à la NQE
- Le pourcentage de dépassement de la PNEC ou de la NQE par rapport aux mesures dans lesquelles le métal était quantifiable
- Le pourcentage de dépassement de la PNEC ou de la NQE par rapport au nombre total de mesures réalisées dans le bassin
- Les gammes de concentrations mesurées pour le métal dans le bassin (en $\mu\text{g.L}^{-1}$)

5.5.2.1 ARSENIC

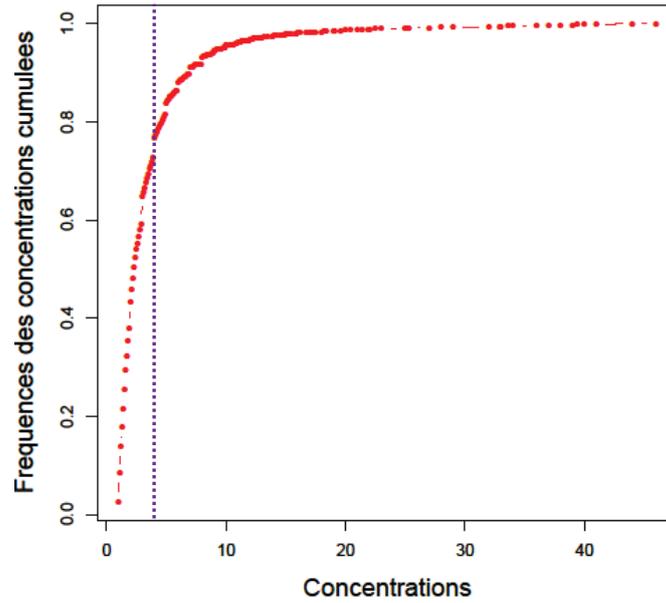
La valeur réglementaire est ici une PNEC égale à $4,2 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Tableau 10 : Résultats obtenus pour l'arsenic (2007 – 2009)

Agence	nb de mesures	nb de mesures > LQ	% quantification	nb de mesures \geq PNEC	% /nb quantification	%/nb total mesures	Gamme de concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AELB	5249	3512	66,9%	775	22%	14,8%	1 - 46
AERM	927	514	55,4%	27	5,3%	2,9%	1 - 25
AESN	7460	747	10,0%	86	12%	1,2%	0,4 – 10
Total	13636	4773	35,0%	888	19%		

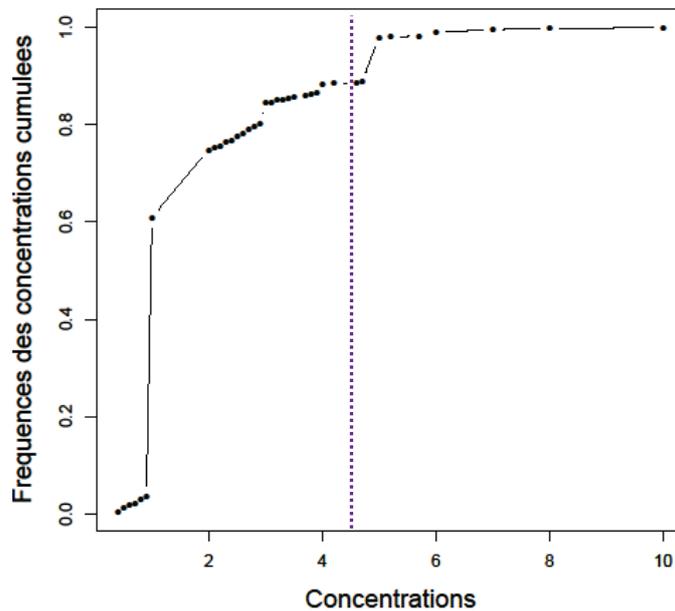
L'arsenic a été quantifié dans 4 773 mesures pour les 3 AE étudiées : 888 mesures présentent des dépassements de la PNEC. 775 de ces 888 mesures sont situées dans le bassin AELB. Le bassin le plus concerné par les dépassements en arsenic est le bassin Loire-Bretagne.

Frequences des concentrations cumulees : LB



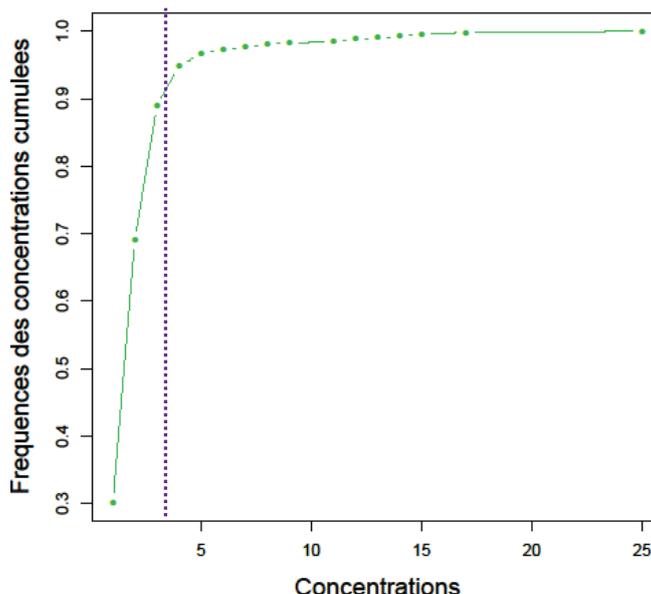
22% des concentrations mesurées en arsenic au niveau des stations de l'AELB sont supérieures à la PNEC et 15% des mesures réalisées présentent une concentration en arsenic supérieure à la PNEC. C'est pour cette agence que la gamme de concentrations mesurées est la plus étendue.

Frequences des concentrations cumulees : SN



12% des concentrations mesurées en arsenic au niveau des stations de l'AESN sont supérieures à la PNEC et 1,2% des mesures réalisées présentent une concentration en arsenic supérieure à la PNEC.

Fréquences des concentrations cumulees : RM



5,3% des concentrations mesurées en arsenic au niveau des stations de l'AERM sont supérieures à la PNEC et 2,9% des mesures réalisées présentent une concentration en arsenic supérieure à la PNEC.

Le déclassement des masses d'eau en raison du dépassement de la PNEC de l'arsenic est de l'ordre de 20% pour les 3 AE confondues.

5.5.2.2 CADMIUM

Les NQE mentionnées ci-après sont les NQE – MA correspondant aux bornes basse et haute des NQE-MA utilisables selon la dureté de l'eau, c'est-à-dire $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la classe de dureté 1 (dureté $< 40 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$) et $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la classe de dureté 5 (dureté $\geq 200 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$)⁴⁶.

NQE = $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$

Tableau 11 : Résultats obtenus pour le cadmium (2007 – 2009) – Cas de la NQE = $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$

Agence	nb de mesures	nb de mesures > LQ	% quantification	nb de mesures \geq NQE	% /nb quantification	%/nb total mesures	Gamme de concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AELB	5607	123	2,2%	63	51,2%	1,12%	0,05 – 2,48
AERM	3350	8	0,2%	8	100,0%	0,24%	0,2 - 4
AESN	8441	43	0,5%	10	23,3%	0,12%	0,02 - 2
Total	17398	174	1,0%	81	46,6%		

Le cadmium a été quantifié dans 17 398 mesures pour les 3 AE étudiées : 81 mesures présentent des dépassements de la PNEC. 63 de ces 81 mesures sont situées dans le bassin AELB. La fréquence de dépassement par rapport au nombre de mesures quantifiées est très élevée.

⁴⁶ La comparaison des données de surveillance par rapport aux NQE s'est faite directement, sans tri par rapport aux classes de dureté.

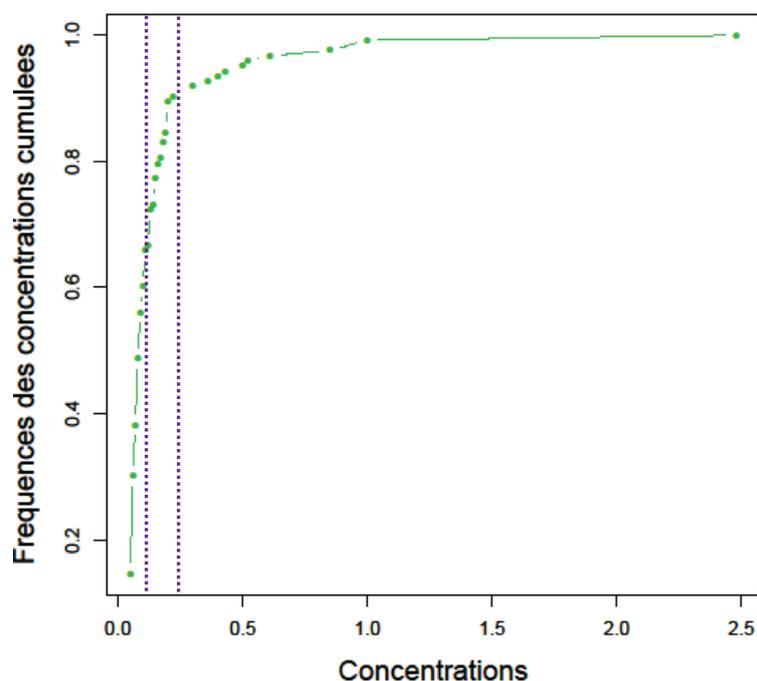
NQE = 0,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Tableau 12 : Résultats obtenus pour le cadmium (2007 – 2009) – Cas de la NQE = 0,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Agence	nb de mesures	nb de mesures > LQ	% quantification	nb de mesures \geq NQE	% /nb quantification	%/nb total mesures	Gamme de concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AELB	5607	123	2,2%	12	9,8%	0,21%	0,05 – 2,48
AERM	3350	8	0,2%	3	37,5%	0,09%	0,2 - 4
AESN	8441	43	0,5%	5	11,6%	0,06%	0,02 - 2
Total	17398	174	1,0%	20	11,5%		

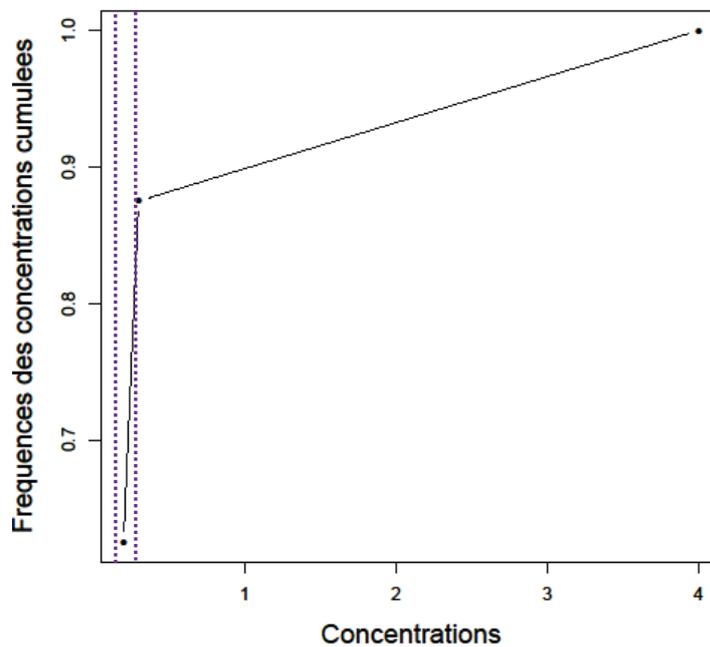
Dans le cas de la NQE-MA de 0,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 20 mesures présentent des dépassements de la PNEC. 12 de ces 20 mesures sont situées dans le bassin AELB. La fréquence de dépassement par rapport au nombre de mesures quantifiées est nettement plus faible pour cette NQE.

Fréquences des concentrations cumulees : LB



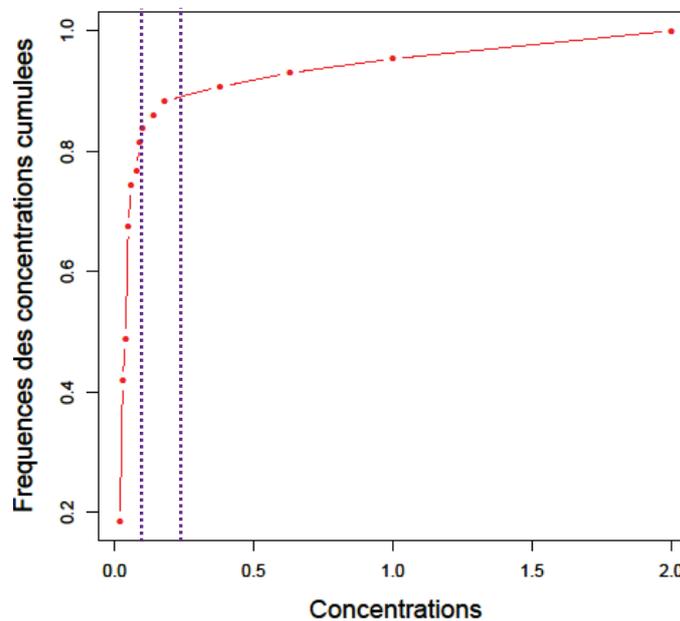
Lorsque la concentration en cadmium est supérieure à la limite de quantification, 51,2% des mesures réalisées dans ce bassin sont supérieures à la NQE de 0,08 $\mu\text{g.L}^{-1}$ tandis que 9,8% d'entre elles sont supérieures à 0,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Frequences des concentrations cumulees : RM



Lorsque la concentration en cadmium est supérieure à la limite de quantification, 100% des mesures présentent une concentration supérieure à $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$ tandis que 37,5% d'entre elles ont une concentration supérieure à $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces résultats peuvent être en partie expliqués par des limites de quantification élevées pour ce bassin.

Frequences des concentrations cumulees : SN



Lorsque la concentration en cadmium est supérieure à la limite de quantification, 23,3% des mesures de l'AESN au niveau desquelles le cadmium a été mesuré présentent une concentration supérieure à $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$ tandis que 11,6% d'entre elles ont une concentration supérieure à $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Le déclassement des masses d'eau lié au cadmium, même s'il apparaît important comparativement du nombre de mesures quantifiées, reste très rare au regard du nombre très faible de stations de mesures concernées.

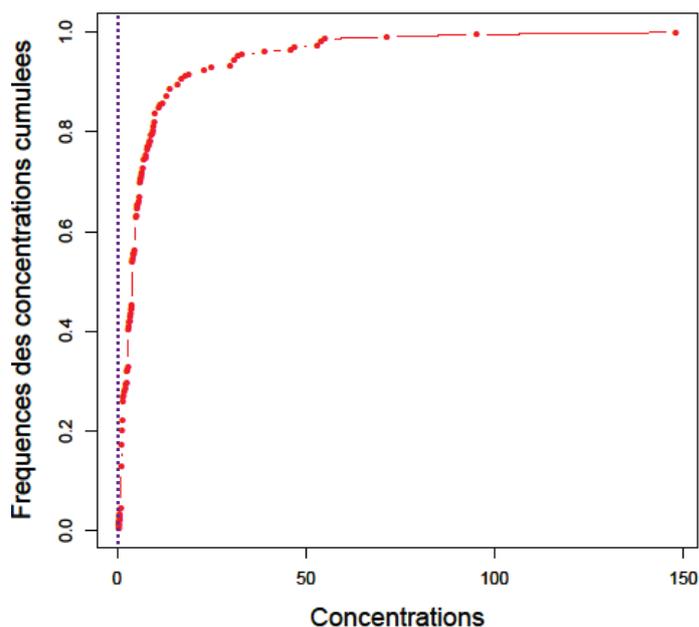
5.5.2.3 CHROME

PNEC = 3,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Tableau 13 : Résultats obtenus pour le chrome (2007 – 2009)

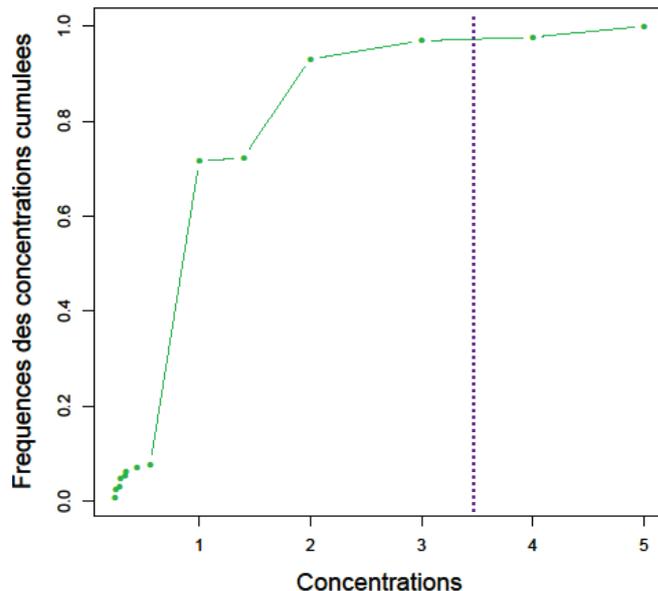
Agence	nb de mesures	nb de mesures > LQ	% quantification	nb de mesures \geq PNEC	% /nb quantification	%/nb total mesures	Gamme de concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AELB	5250	226	4,3%	131	58,0%	2,50%	0,51 - 148
AERM	940	130	13,8%	4	3,1%	0,43%	0,24 - 5
AESN	7297	436	6,0%	182	41,7%	2,49%	0,1 - 24
Total	13487	792	5,9%	317	40,0%		

Fréquences des concentrations cumulées : LB



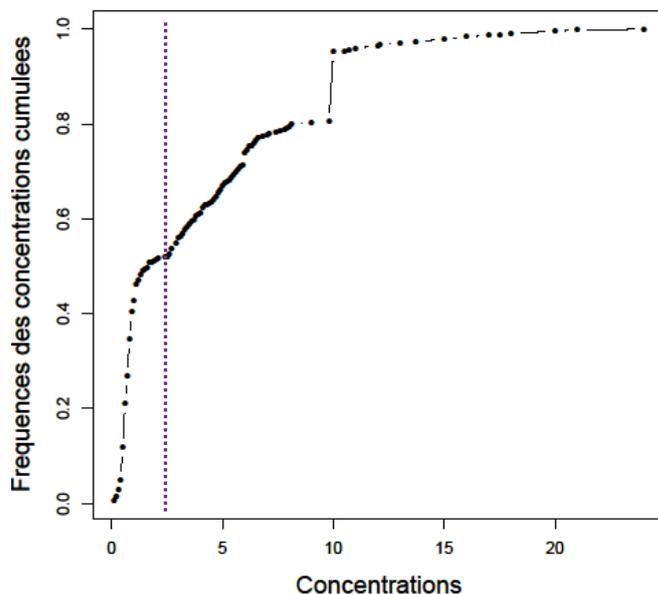
Le chrome n'est quantifié que dans environ 4,3% des mesures réalisées au niveau de ce bassin. Les concentrations dissoutes en chrome mesurées dépassent la PNEC dans environ 2,5% des stations du bassin LB au niveau desquelles le dosage du chrome a été réalisé. Les concentrations sont supérieures à la PNEC dans 58% des mesures pour lesquelles la concentration en chrome est supérieure à la limite de quantification. C'est le bassin pour lequel la gamme de concentration en chrome est la plus étendue.

Frequences des concentrations cumulees : RM



Le chrome est quantifié dans environ 14% des mesures réalisées. Les concentrations dissoutes en chrome mesurées dépassent la PNEC dans 2,49% des mesures réalisées au niveau du bassin RM. Toutefois, ces concentrations sont supérieures à la PNEC dans 41,7% des mesures pour lesquelles la concentration en chrome est supérieure à la limite de quantification.

Frequences des concentrations cumulees : SN



Le chrome est quantifié dans environ 14% des mesures réalisées. Les concentrations dissoutes en chrome mesurées dépassent la PNEC dans 0,43% des mesures réalisées au niveau du bassin SN. Toutefois, ces concentrations sont supérieures à la PNEC dans 3,1% des mesures pour lesquelles la concentration en chrome est supérieure à la limite de quantification.

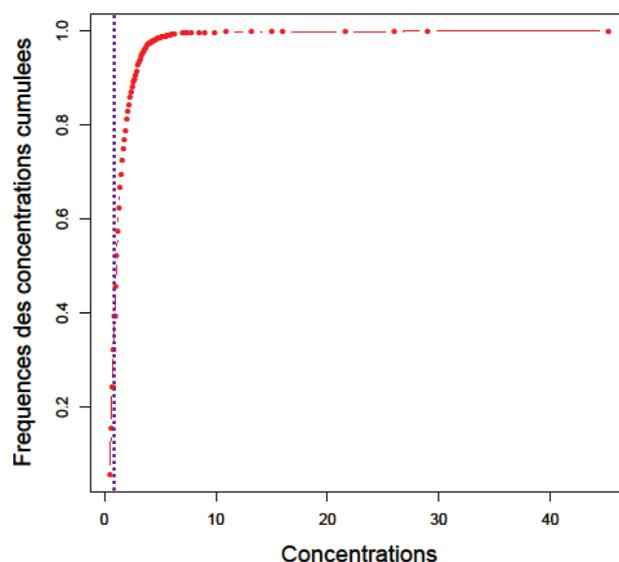
5.5.2.4 CUIVRE

PNEC = 1,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Tableau 14 : Résultats obtenus pour le cuivre (2007 – 2009)

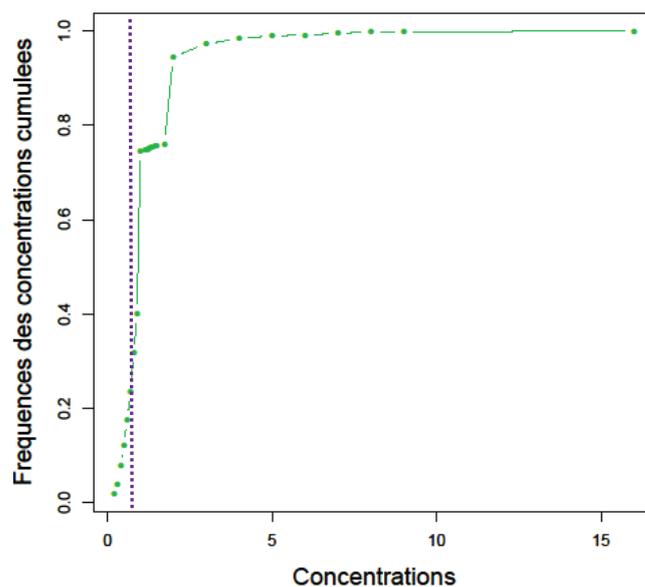
Agence	nb de mesures	nb de mesures > LQ	% quantification	nb de mesures \geq PNEC	% /nb quantification	%/nb total mesures	Gamme de concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AELB	5290	3139	59,3%	1046	33,3%	19,77%	0,5 – 45,2
AERM	940	933	99,3%	229	24,5%	24,36%	0,2 - 16
AESN	7862	4282	54,5%	1706	39,8%	21,70%	0,5 - 170
Total	14092	8354	59,3%	2981	35,7%	21,15%	

Fréquences des concentrations cumulees : LB

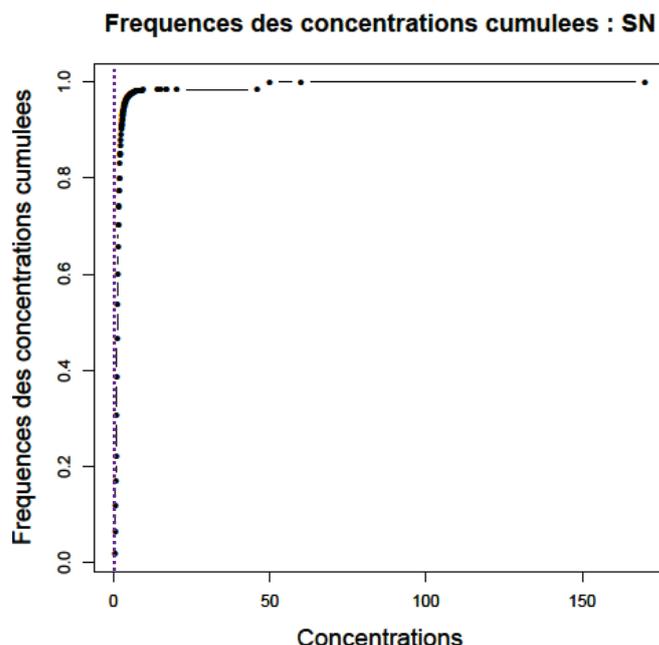


Le cuivre est quantifié dans plus de 59% des mesures réalisées au niveau du bassin LB. Les concentrations dissoutes en cuivre dépassent la PNEC pour 20% des mesures réalisées et pour 33,3% des mesures pour lesquelles la concentration en cuivre est quantifiable.

Fréquences des concentrations cumulees : RM



Le cuivre est quantifié dans plus de 99% des mesures réalisées au niveau du bassin RM. Les concentrations dissoutes en cuivre dépassent la PNEC dans plus de 24% des mesures réalisées.



Le cuivre est quantifié dans plus de 54% des mesures réalisées au niveau du bassin SN. Les concentrations dissoutes en cuivre dépassent la PNEC pour environ 22% des mesures réalisées et pour environ 40% des mesures pour lesquelles la concentration en cuivre est quantifiable.

Les fréquences de dépassement de la PNEC pour le cuivre sont assez élevées et sensiblement identiques dans les 3 bassins étudiés : de 20 à 25%. En revanche, l'étendue des gammes de concentrations sont assez différentes. Les concentrations les plus élevées sont observées pour le bassin SN. Et c'est pour le bassin présentant la fréquence la plus faible, le bassin RM, que la gamme de concentration est la plus restreinte.

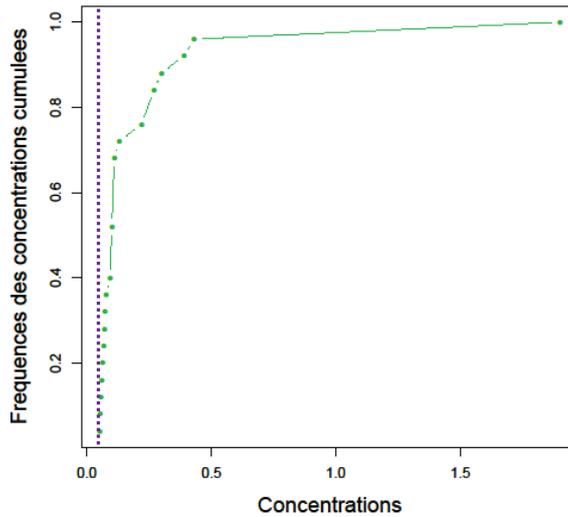
5.5.2.5 MERCURE

NQE-MA = 0,05 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Tableau 15 : Résultats obtenus pour le mercure (2007 – 2009)

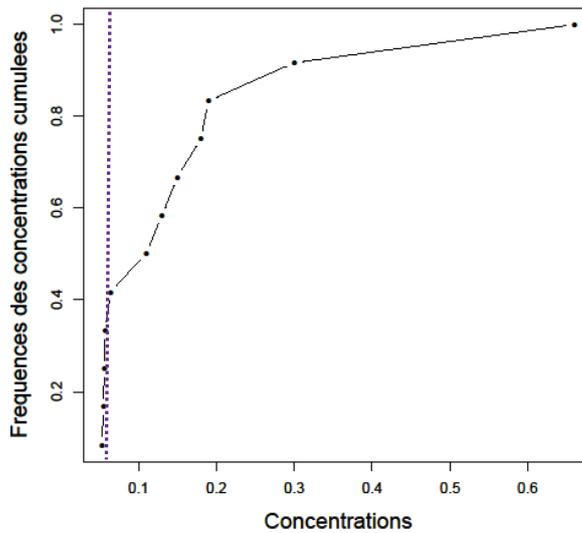
Agence	nb de mesures	nb de mesures > LQ	% quantification	nb de mesures \geq NQE	% /nb quantification	%/nb total mesures	Gamme de concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AELB	5303	25	0,5%	25	100,0%	0,47%	0,051 – 1,9
AERM	3350	12	0,4%	12	100,0%	0,36%	0,053 – 0,66
AESN	6773	33	0,5%	3	9,1%	0,04%	0,005 – 0,09
Total	15426	70	0,5%	40	57,1%	0,26%	

Frequences des concentrations cumulees : LB

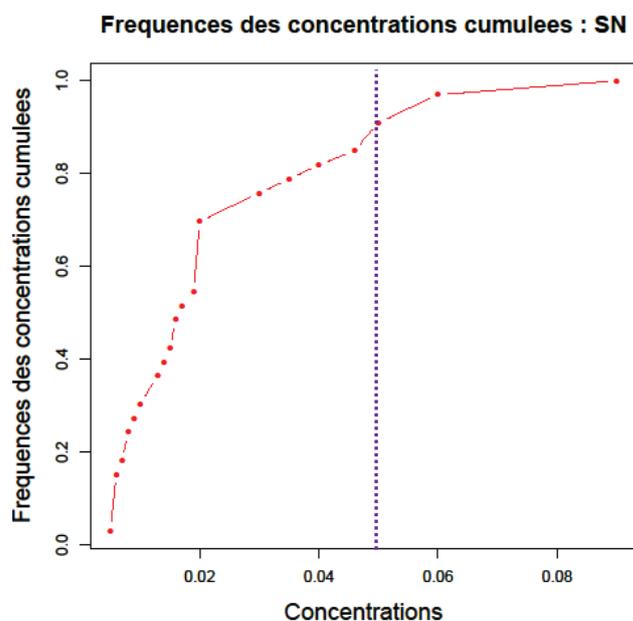


Le mercure est quantifié dans moins de 1% des mesures réalisées au niveau du bassin LB. Les concentrations dissoutes en mercure dépassent la NQE dans 100% des mesures pour lesquelles la concentration en mercure est quantifiable. Cela est lié à la limite de quantification trop élevée par rapport à la NQE.

Frequences des concentrations cumulees : RM



Le mercure est quantifié dans moins de 1% des mesures réalisées au niveau du bassin RM. Les concentrations dissoutes en mercure dépassent la NQE dans 100% des mesures pour lesquelles la concentration en mercure est quantifiable. Cela est lié à la limite de quantification trop élevée par rapport à la NQE.



Le mercure est quantifié dans moins de 1% des mesures réalisées au niveau du bassin SN. Les concentrations dissoutes en mercure dépassent la NQE dans moins de 10% des mesures pour lesquelles la concentration en mercure est quantifiable. La concentration dissoute en mercure dépasse la NQE dans moins de 0,5% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément. Ces résultats confirment le fait que la matrice « eau » n'est pas la matrice la plus pertinente pour doser le mercure.

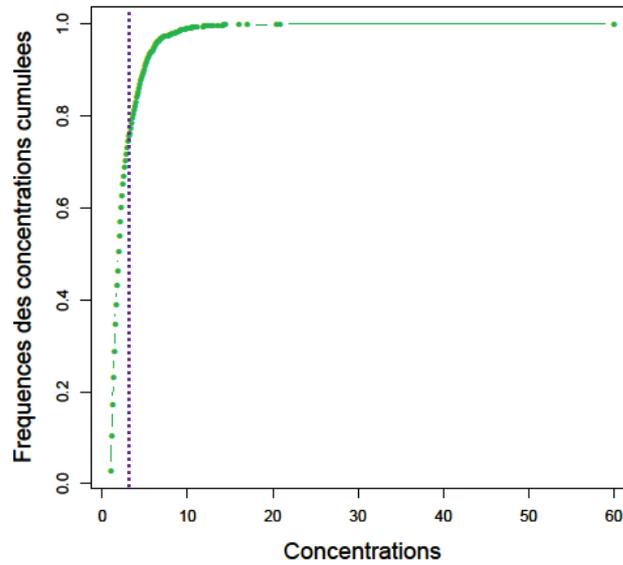
5.5.2.6 NICKEL

NQE-MA biodisponible = 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Tableau 16 : Résultats obtenus pour le nickel (2007 – 2009)

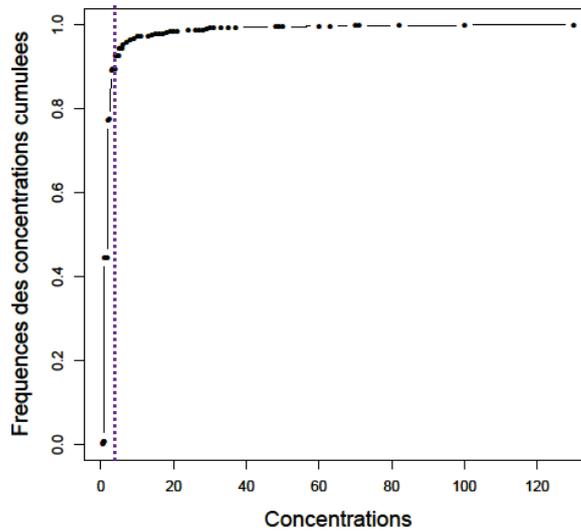
Agence	nb de mesures	nb de mesures > LQ	% quantification	nb de mesures \geq NQE	% /nb quantification	%/nb total mesures	Gamme de concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AELB	5607	2781	49,6%	446	16,0%	7,95%	1 - 60
AERM	3826	1822	47,6%	136	7,5%	3,55%	0,5 - 130
AESN	8441	2415	28,6%	329	13,6%	3,90%	0,6 - 200
Total	17874	7018	39,3%	911	13,0%	5,10%	

Frequences des concentrations cumulees : LB

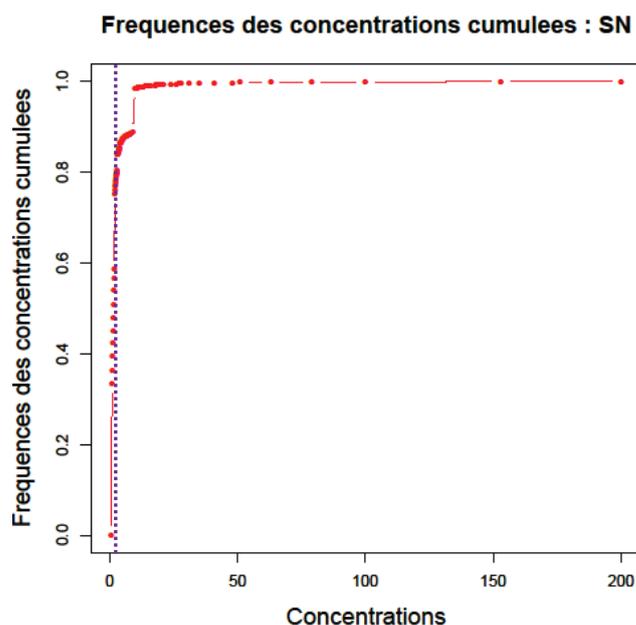


Le nickel est quantifié dans près de 50% des mesures réalisées au niveau du bassin LB. Les concentrations dissoutes en nickel dépassent la NQE dans environ 16% des mesures pour lesquelles la concentration en nickel est quantifiable. La concentration dissoute en nickel dépasse la NQE dans près de 8% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément.

Frequences des concentrations cumulees : RM



Le nickel est quantifié dans près de 48% des mesures réalisées au niveau du bassin RM. Les concentrations dissoutes en nickel dépassent la NQE dans environ 8% des mesures pour lesquelles la concentration en nickel est quantifiable. La concentration dissoute en nickel dépasse la NQE dans près de 4% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément.



Le nickel est quantifié dans près de 30% des mesures réalisées au niveau du bassin SN. Les concentrations dissoutes en nickel dépassent la NQE dans environ 14% des mesures pour lesquelles la concentration en nickel est quantifiable. La concentration dissoute en nickel dépasse la NQE dans près de 4% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément.

Tout comme le cuivre, le nickel présente une forte proportion de quantification dans les masses d'eau des 3 bassins mais les dépassements de NQE sont nettement moins fréquents. La gamme de concentrations dissoutes la plus étendue est observée pour l'AESN.

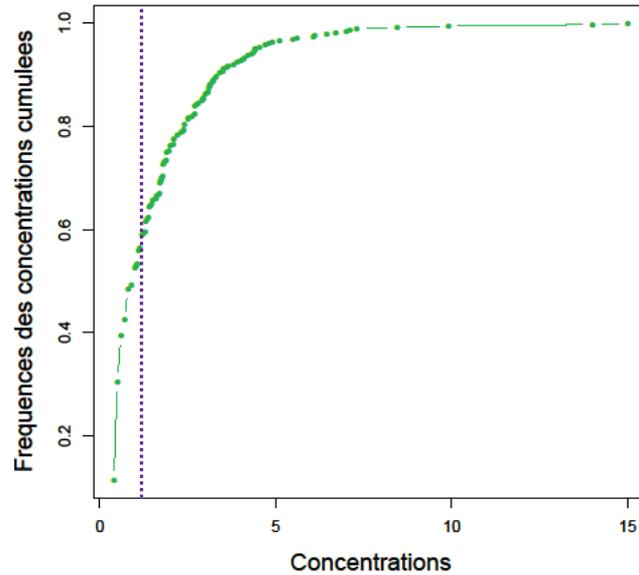
5.5.2.7 PLOMB

NQE-MA biodisponible = 1,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Tableau 17 : Résultats obtenus pour le plomb (2007 – 2009)

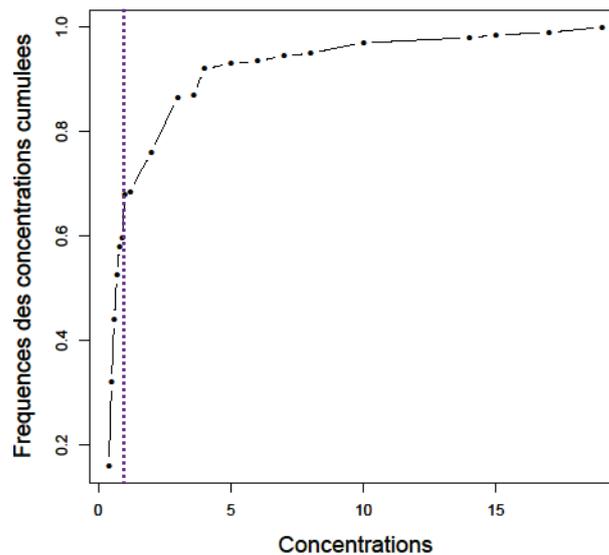
Agence	nb de mesures	nb de mesures > LQ	% quantification	nb de mesures \geq NQE	% /nb quantification	%/nb total mesures	Gamme de concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AELB	5608	384	6,8%	158	41,1%	2,82%	0,4 - 15
AERM	3350	200	6,0%	63	31,5%	1,88%	0,4 - 19
AESN	8441	890	10,5%	296	33,3%	3,51%	0,1 - 99
Total	17399	1474	8,5%	517	35,1%	2,97%	

Frequences des concentrations cumulees : LB



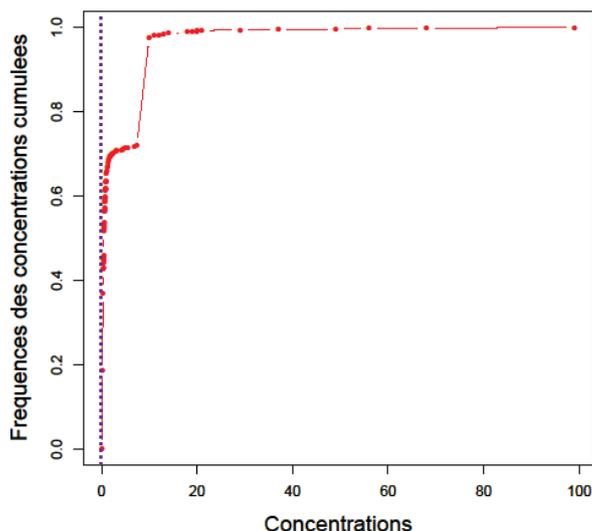
Le plomb est quantifié dans environ 7% des mesures réalisées au niveau du bassin LB. Les concentrations dissoutes en plomb dépassent la NQE dans plus de 40% des mesures pour lesquelles la concentration en plomb est quantifiable. La concentration dissoute en plomb dépasse la NQE dans moins de 3% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément.

Frequences des concentrations cumulees : RM



Le plomb est quantifié dans 6% des mesures réalisées au niveau du bassin RM. Les concentrations dissoutes en plomb dépassent la NQE dans près de 32% des mesures pour lesquelles la concentration en plomb est quantifiable. La concentration dissoute en plomb dépasse la NQE dans environ 4% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément.

Fréquences des concentrations cumulées : SN



Le plomb est quantifié dans environ 11% des mesures réalisées au niveau du bassin SN. Les concentrations dissoutes en plomb dépassent la NQE dans environ 33% des mesures pour lesquelles la concentration en plomb est quantifiable. La concentration dissoute en plomb dépasse la NQE dans moins de 3% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément.

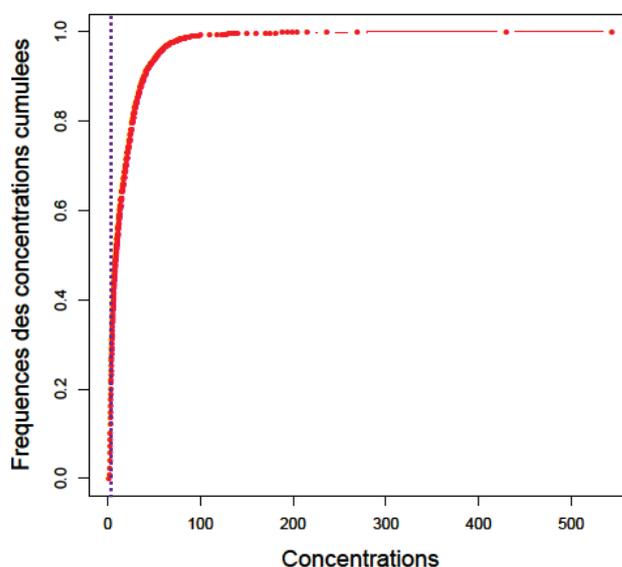
5.5.2.8 ZINC

NQE-MA biodisponible = 7,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$

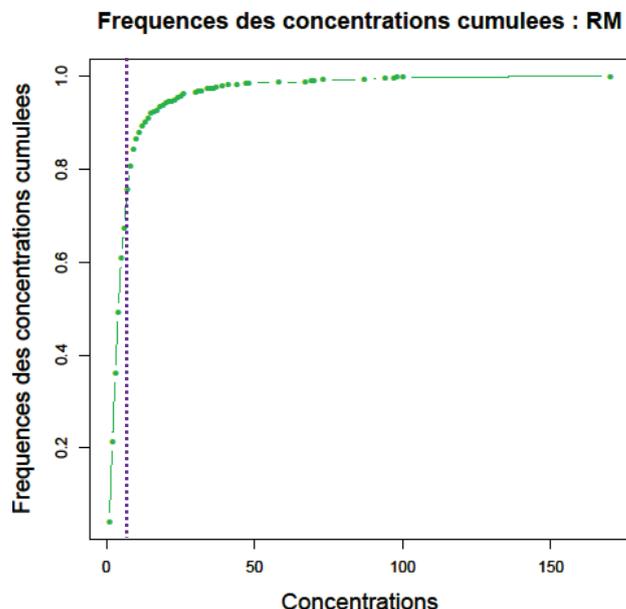
Tableau 18 : Résultats obtenus pour le zinc (2007 – 2009)

Agence	nb de mesures	nb de mesures > LQ	% quantification	nb de mesures \geq NQE	% /nb quantification	%/nb total mesures	Gamme de concentrations mesurées ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AELB	5250	3417	65,1%	1801	52,7%	34,3%	1 - 544
AERM	940	878	93,4%	213	24,3%	22,7%	1 - 170
AESN	7297	3946	54,1%	1082	27,4%	14,8%	1,9 - 4480
Total	13487	8241	61,1%	3096	37,6%	23,0%	

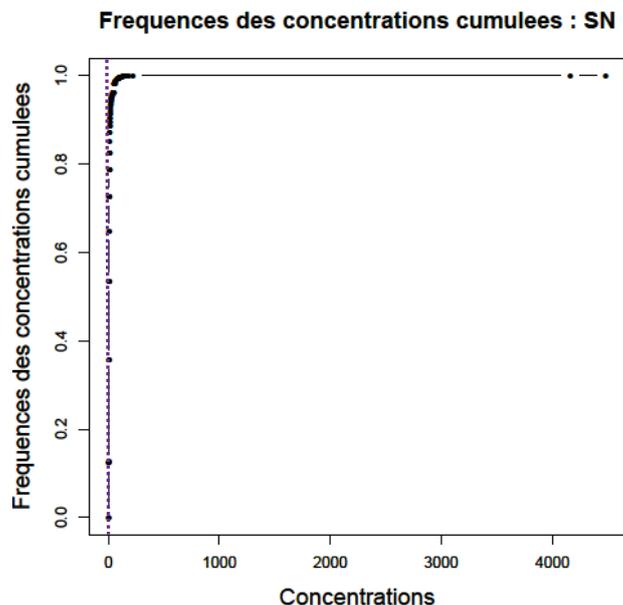
Fréquences des concentrations cumulées : LB



Le zinc est quantifié dans plus de 65% des mesures réalisées au niveau du bassin LB. Les concentrations dissoutes en zinc dépassent la NQE dans plus de 53% des mesures pour lesquelles la concentration en zinc est quantifiable. La concentration dissoute en zinc dépasse la NQE dans plus de 34% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément.



Le zinc est quantifié dans plus de 93% des mesures réalisées au niveau du bassin RM. Les concentrations dissoutes en zinc dépassent la NQE dans plus de 24% des mesures pour lesquelles la concentration en zinc est quantifiable. La concentration dissoute en zinc dépasse la NQE dans près de 23% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément.



Le zinc est quantifié dans plus de 54% des mesures réalisées au niveau du bassin SN. Les concentrations dissoutes en zinc dépassent la NQE dans plus de 27% des mesures pour lesquelles la concentration en zinc est quantifiable. La concentration dissoute en zinc dépasse la NQE dans près de 15% des mesures réalisées dans ce bassin pour cet élément.

Un très grand nombre de masses d'eau est concerné par le dépassement de la NQE pour le zinc, et ce, pour les 3 agences étudiées.

Les gammes de concentrations observées sont les plus étendues parmi les différents métaux étudiés. La gamme la plus large est obtenue pour l'AESN.

5.5.2.9 CONCLUSION

Les métaux peuvent être classés, dans l'ordre décroissant, du nombre de mesures quantifiées (les 3 AE confondues) : Zn > Cu > Ni > As > Pb > Cr > Cd > Hg. Les

Pour ce qui est du pourcentage de dépassement de la NQE ou de la PNEC par rapport au nombre total de mesures, l'ordre décroissant des métaux, pour les 3 AE confondues, est le suivant : Zn > Cu > As > Ni > Pb > Cr > Cd (0,08 µg.L⁻¹) > Hg > Cd (0,25 µg.L⁻¹). L'ordre des pourcentages de dépassements suit quasiment le même ordre que l'ordre du nombre de mesures quantifiées. Il faut noter que les pourcentages de dépassement sont assez élevés, de l'ordre de 20 à 30% des mesures quantifiées réalisées à l'échelle d'un bassin pour des métaux comme le zinc et le cuivre. Parmi les métaux qui engendrent le plus de déclassement se trouvent ceux pour lesquels un modèle BLM est disponible : Zn, Cu et Ni. En revanche, l'arsenic pour lequel aucun modèle n'existe peut poser des problèmes lors de l'évaluation de l'état des masses d'eau.

5.6 RESULTATS OBTENUS POUR LA BIODISPONIBILITE

5.6.1 CAS DU CUIVRE, DU NICKEL ET DU ZINC

Le modèle BLM « user-Friendly » a été appliqué à un certain nombre de stations de surveillance. Le nombre de stations prises en compte est récapitulé dans le tableau ci-dessous.

Tableau 19 : Bilan sur les stations prises en compte pour la mise en œuvre du modèle BLM

AE	Agence Rhin-Meuse	Agence Loire-Bretagne
Nombre de stations de surveillance	476	1582
Nombre avec mesures concomitantes paramètres physico-chimiques et métaux	123	98
% stations avec concomitante des mesures/AE	26%	6%
Nombre de stations avec BLM réalisé	86	69
% stations (avec dates concomitantes)	70%	70%
% station (/ nombre total stations)	18%	4%

Malgré un plus faible nombre de stations de mesure pour l'Agence Rhin-Meuse, le modèle BLM a été appliqué à un plus grand nombre de stations de mesure de cette AE en raison d'une meilleure adéquation dans les dates de mesures des paramètres physico-chimiques et des métaux.

70% des stations pour lesquelles ont été trouvées des dates communes de mesure ont été testées pour les 2 agences de l'eau. Cela représente en fait, 18% de l'AERM et 4% des stations de l'AELB.

5.6.1.1 CHOIX ET LOCALISATION DES STATIONS DE SURVEILLANCE

Bassin hydrographique Rhin-Meuse (vue d'ensemble + 6 vues détaillées)

La liste des stations sur lesquelles les modèles BLM ont été appliquées se trouve en Annexe 2.

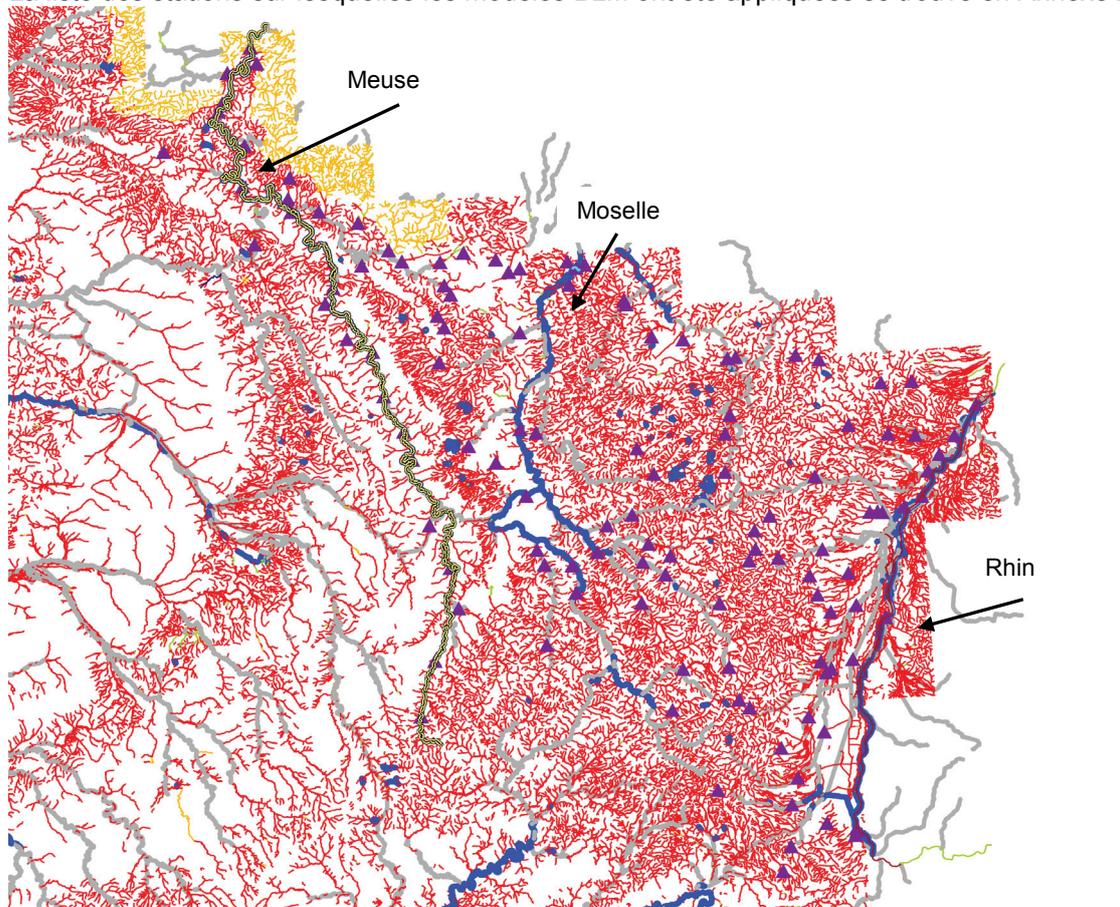


Figure 7 : Vue d'ensemble des stations étudiées (▲) pour le bassin hydrographique Rhin-Meuse

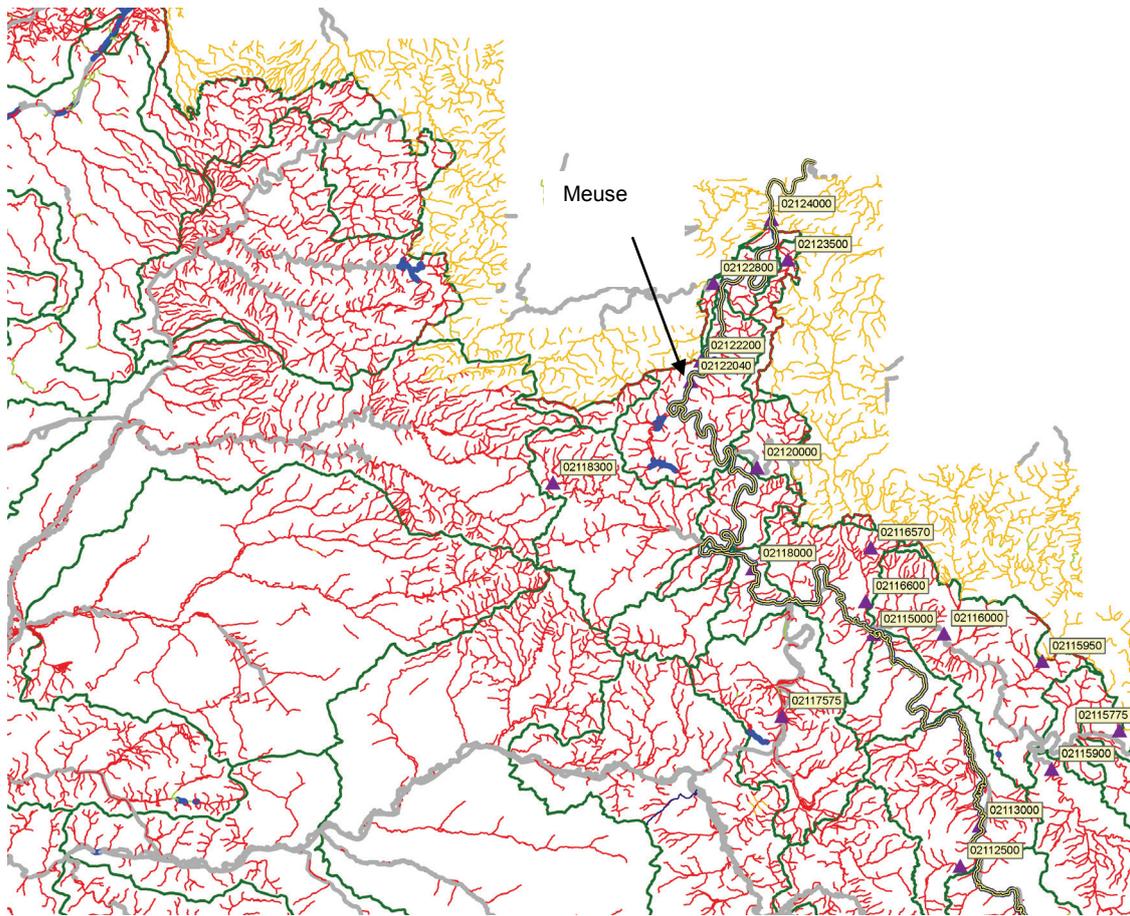


Figure 8 : Vue détaillée des stations étudiées pour la Meuse (amont)

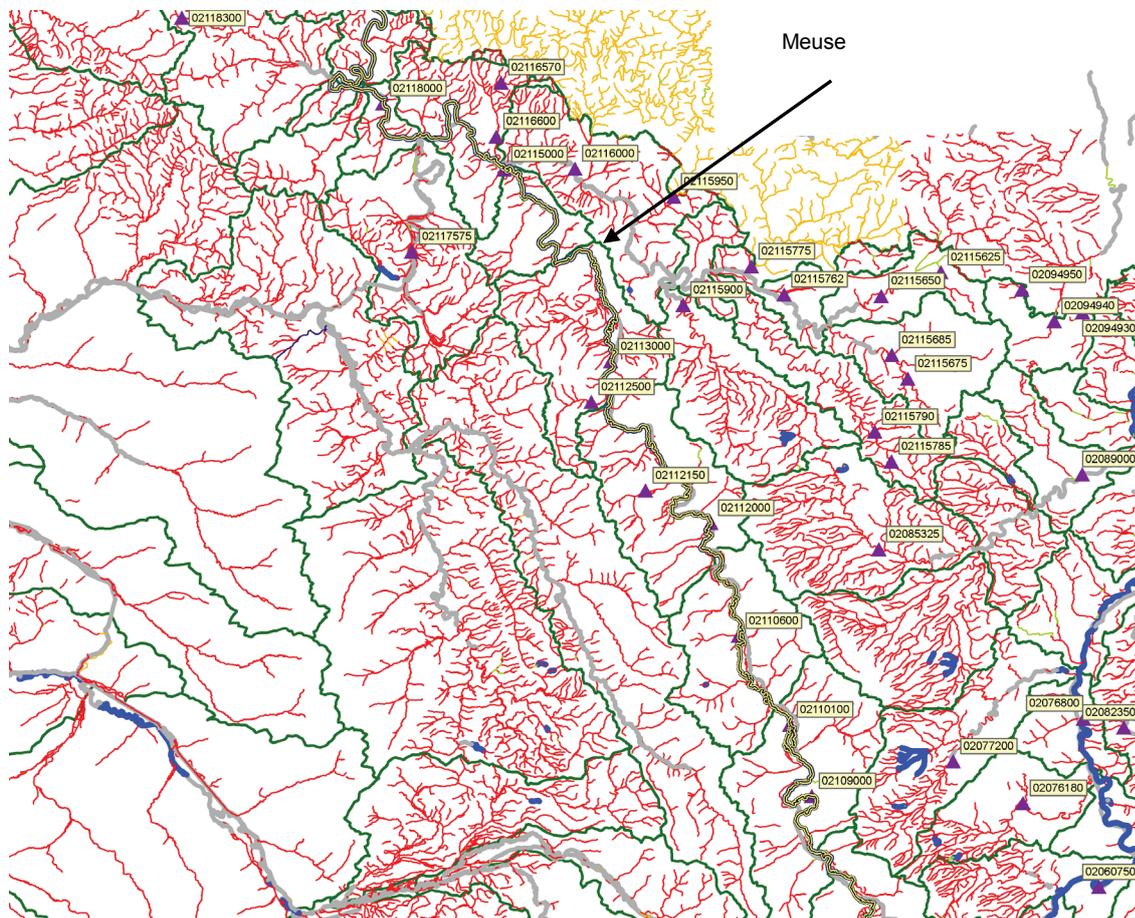


Figure 9 : Vue détaillée des stations étudiées pour le bassin versant de la Meuse (aval)



Figure 10 : Vue détaillée des stations étudiées pour le bassin versant de la Moselle (amont)

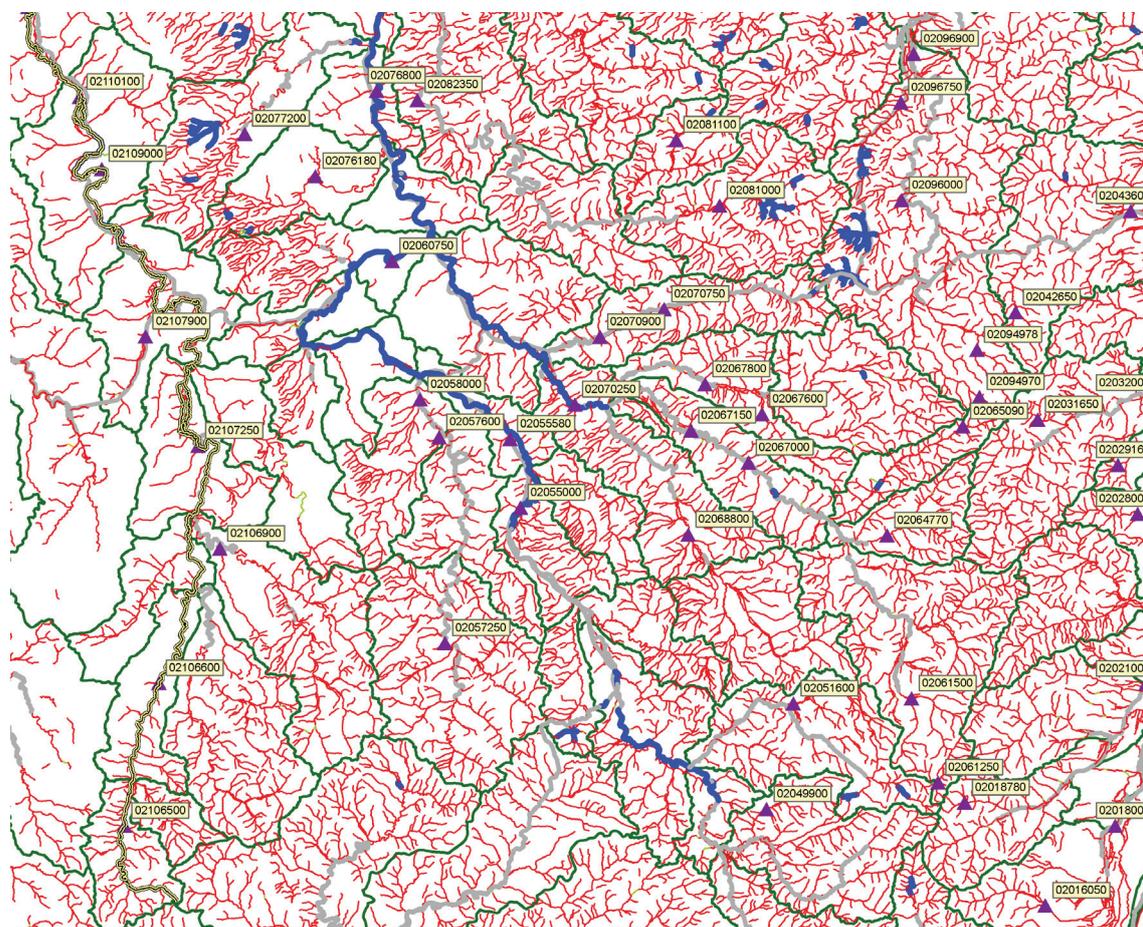


Figure 11 : Vue détaillée des stations étudiées pour le bassin versant de la Moselle (aval)

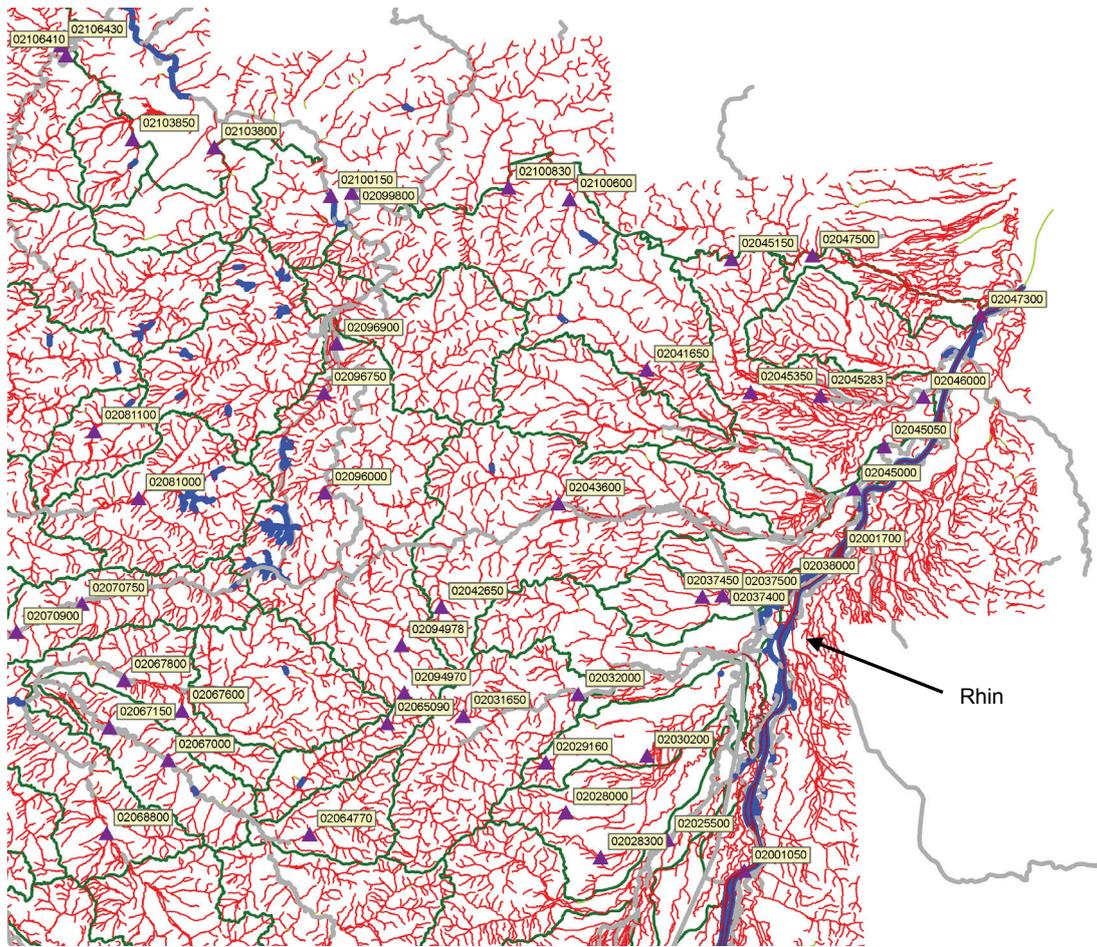


Figure 12 : Vue détaillée des stations étudiées pour le bassin versant du Rhin (amont)

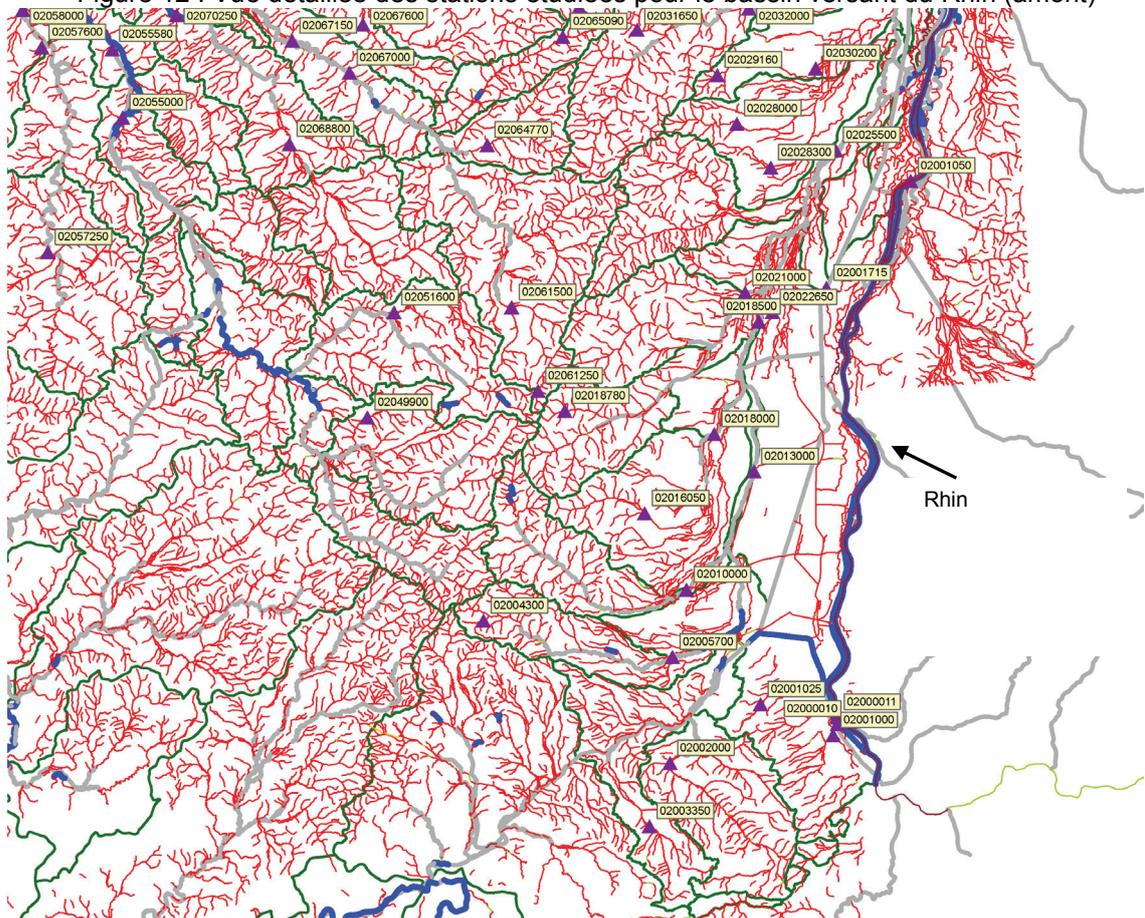


Figure 13 : Vue détaillée des stations étudiées pour le bassin versant du Rhin (aval)

Bassin hydrographique Loire-Bretagne (vue d'ensemble + 2 vues détaillées)

La liste des stations sur lesquelles les modèles BLM ont été appliquées se trouve en Annexe 2.

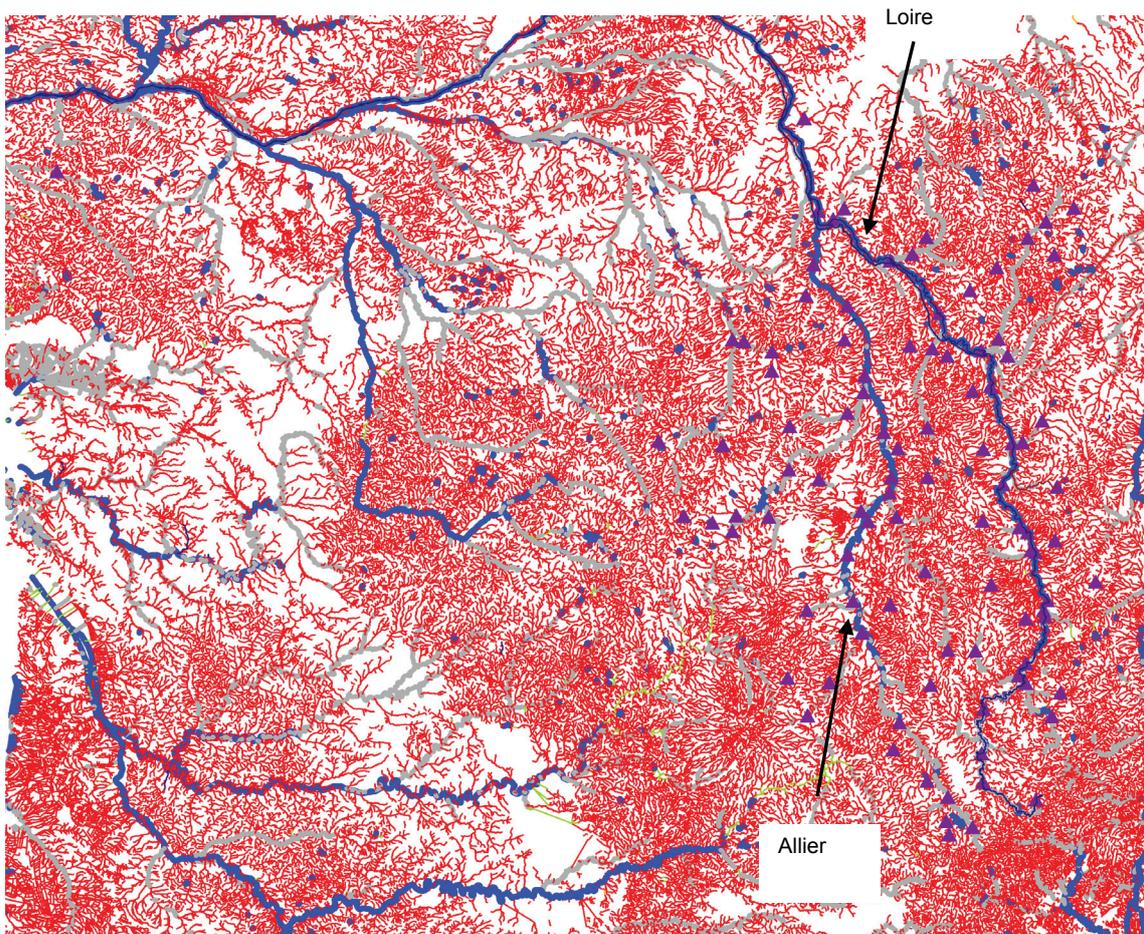


Figure 14 : Vue d'ensemble des stations étudiées (▲) pour le bassin hydrographique Loire Bretagne

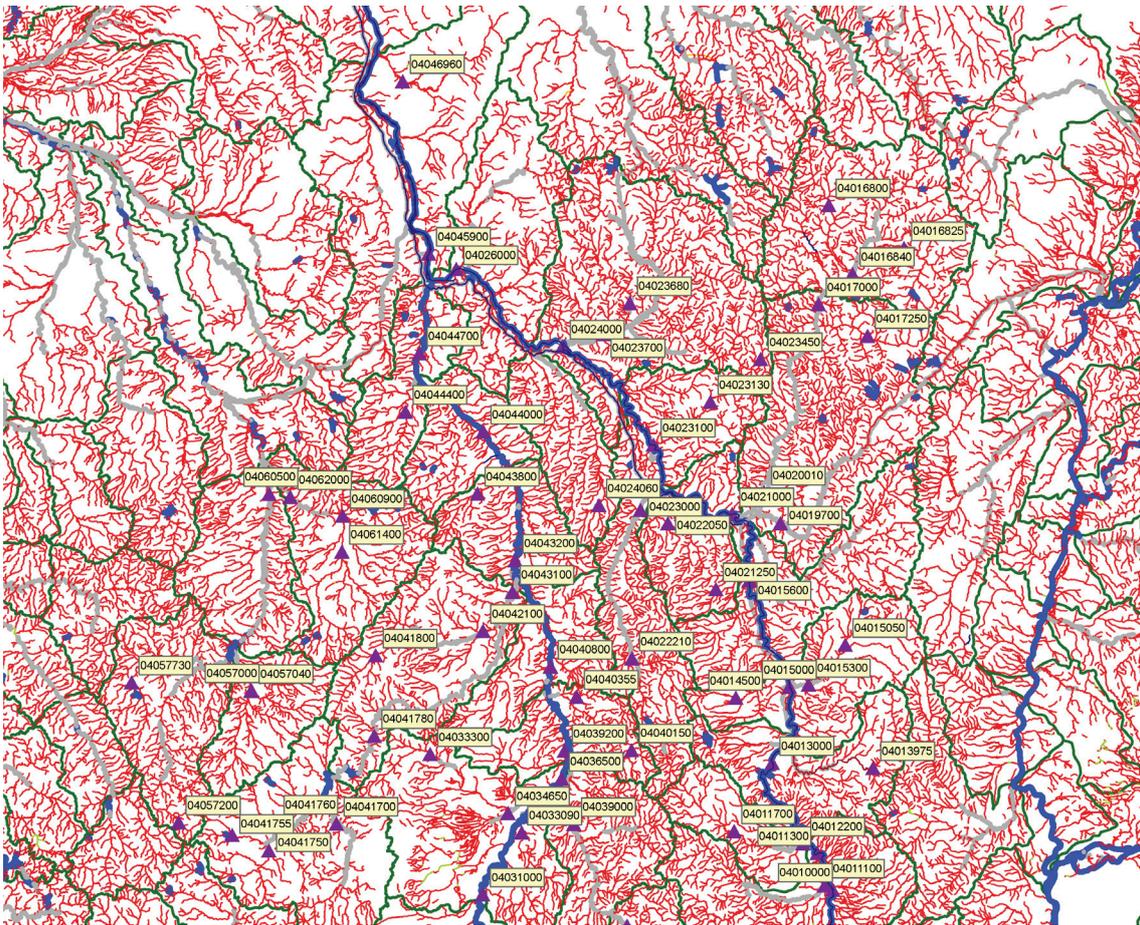


Figure 15 : Vue détaillée des stations étudiées pour les bassins versants de la Loire et de l'allier (amont)

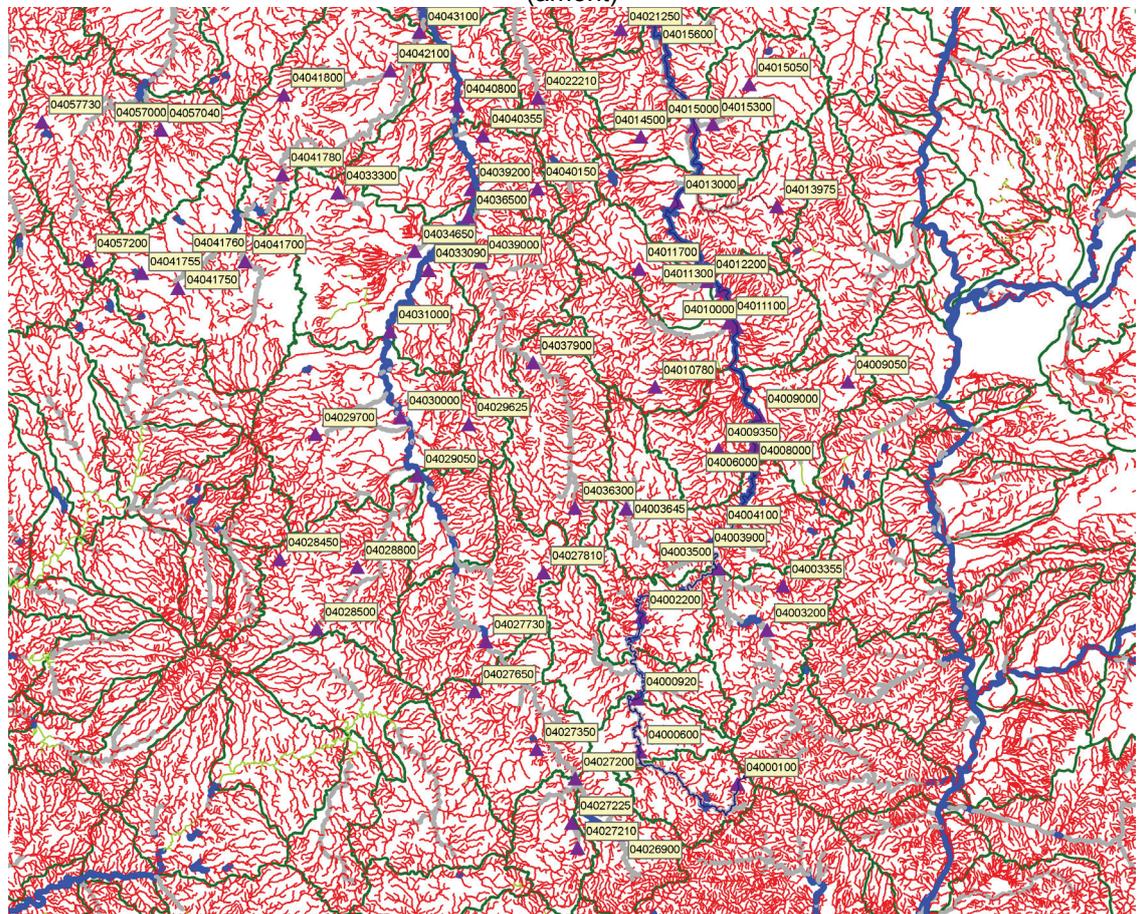


Figure 16 : Vue détaillée des stations étudiées pour les bassins versants de la Loire et de l'allier (aval)

5.6.1.2 ETUDE DE LA VARIATION DES FACTEURS DE BIODISPONIBILITE (BioF) ET DES CONCENTRATIONS BIODISPONIBLES POUR LES MASSES D'EAU DES AGENCES RHIN-MEUSE ET LOIRE-BRETAGNE

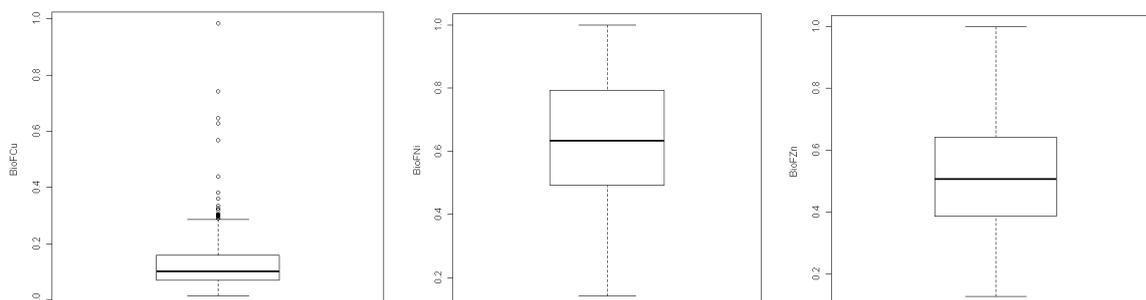
Le facteur de biodisponibilité (BioF) est une des données de sortie générée par les modèles BLM (Cf. § 5.2.1). Il peut être déterminé par le modèle pour les 3 métaux dès que les 3 paramètres Ca, pH et COD sont saisis dans le fichier. Aucune concentration en métal n'est nécessaire.

Le BioF représente le pourcentage de biodisponibilité de l'élément. Ce BioF permet de comparer les stations entre elles, les bassins hydrographiques entre eux, et les métaux entre eux uniquement selon les conditions physico-chimiques des masses d'eau. Cela permet de déterminer la biodisponibilité que chaque métal aurait dans les conditions physico-chimiques de la masse d'eau s'il s'y trouvait. Ainsi pour un BioF égal à 0, 1, cela signifie que la biodisponibilité est de 10%.

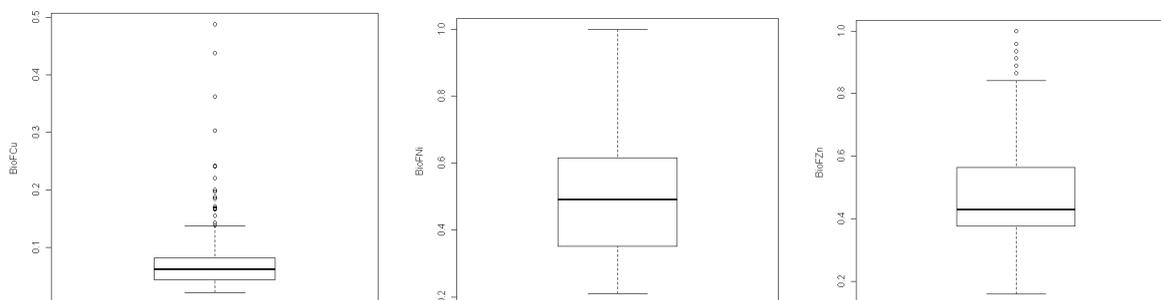
Tableau 20 : Distribution des BioF calculés pour chaque métal à l'échelle de chacun des bassins hydrographiques (ex : si BioF = 0,01 → 10% de biodisponibilité)

Percentile	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
	AERM			AELB		
25%	0,07	0,49	0,39	0,04	0,37	0,38
50%	0,10	0,63	0,51	0,06	0,49	0,44
75%	0,16	0,79	0,64	0,08	0,62	0,56
100%	0,98	1,00	1,00	0,49	1,00	1,00
Moyenne	0,13	0,64	0,54	0,08	0,52	0,48
Ecart-type	0,10	0,22	0,20	0,06	0,19	0,16

Boîte de dispersion pour les BioF déterminés pour l'AERM



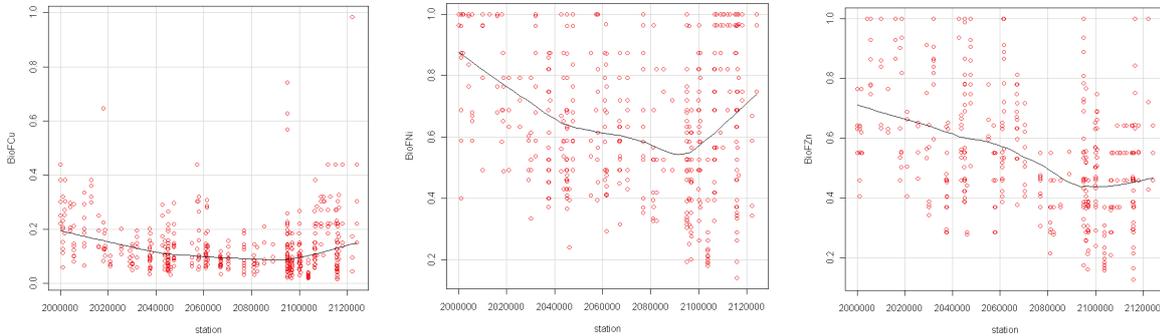
Boîte de dispersion pour les BioF déterminés pour l'AELB



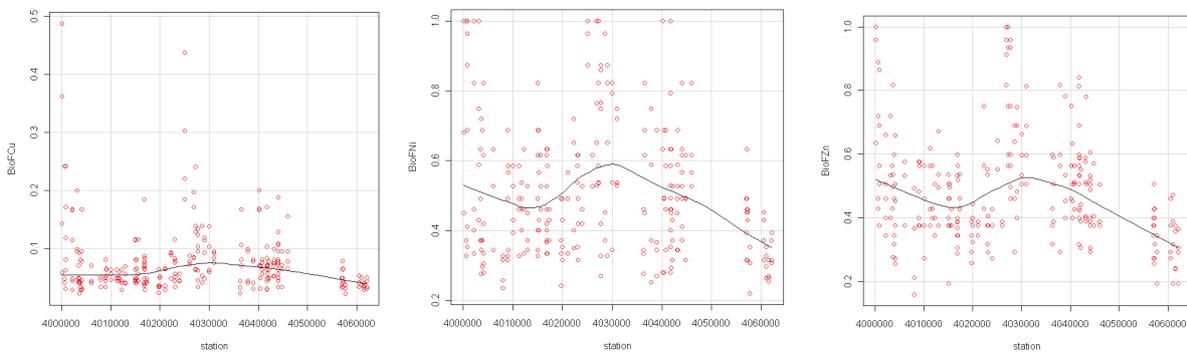
Les BioF sont inférieurs pour le bassin hydrographique Loire-Bretagne comparativement à ceux déterminés pour le bassin Rhin-Meuse, pour les stations de surveillance étudiées. Ceci est vrai pour les 3 métaux.

Distribution des BioF pour les stations étudiées du bassin hydrographique Rhin-Meuse

Les différents points d'une station donnée correspondent aux BioF déterminés pour différents jours de mesure pour lesquels la biodisponibilité a été étudiée (jours pour lesquels les 3 paramètres physico-chimiques étaient disponibles).



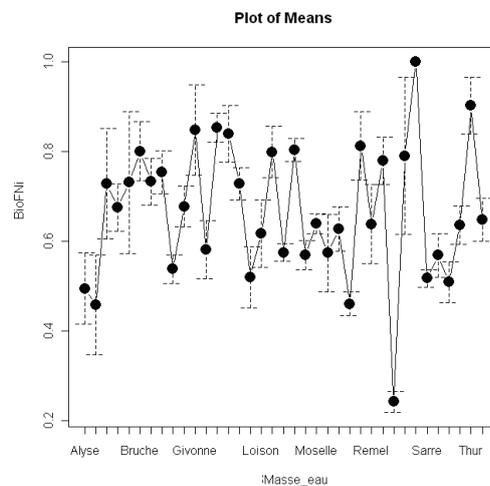
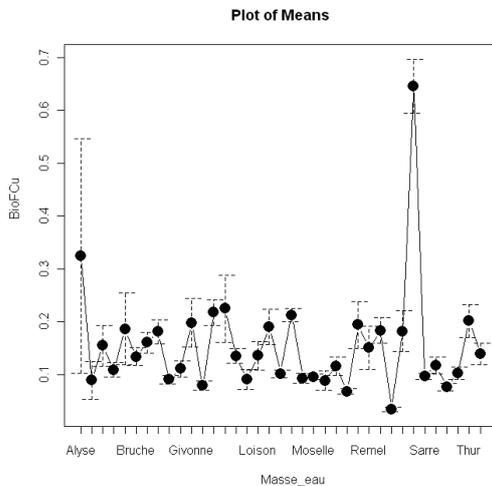
Distribution des BioF pour les stations étudiées du bassin hydrographique Loire-Bretagne

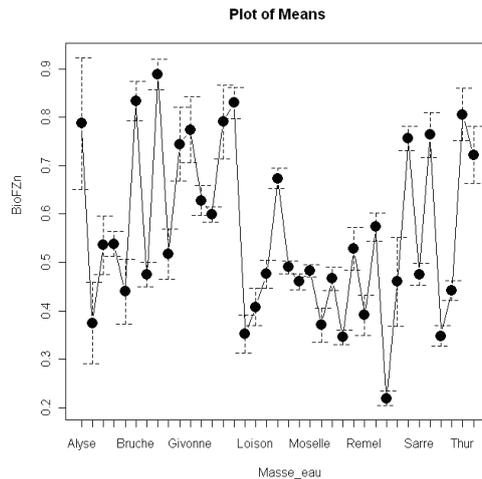


Il apparaît très nettement que les BioF sont très variables pour une même station et d'une station à une autre au sein d'un bassin. Le nombre de jours de mesure disponibles n'est pas suffisant pour réaliser une analyse statistique en vue de démontrer un éventuel effet saisonnier mais il est possible que cela ait un impact sur les variations observées.

Moyenne des BioF pour les masses d'eau étudiées du bassin hydrographique Rhin-Meuse

Les valeurs moyennes des BioF et leurs écarts-types ont été déterminés à l'échelle de la masse d'eau, sur les différentes stations de surveillance considérées pour une masse d'eau donnée et sur les différents jours de mesure de ces différentes stations. Les représentations graphiques sont présentées ci-dessous.





Les moyennes des BioF pour le Cu se situent entre 0,1 et 0,3, tandis qu'elles sont comprises entre 0,4 et 0,9 pour Ni et Zn.

Les valeurs moyennes obtenues pour chaque masse d'eau du bassin Rhin-Meuse sont détaillées en Annexe 3.

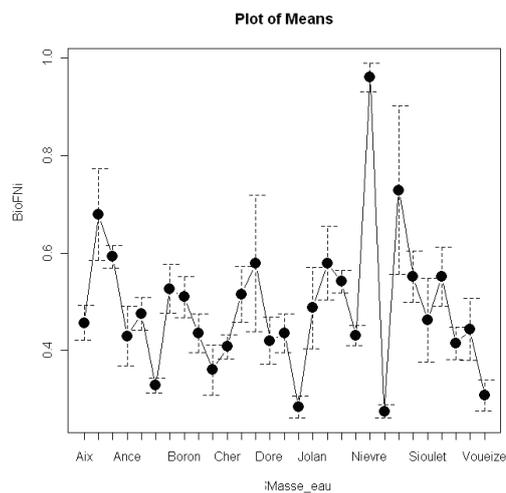
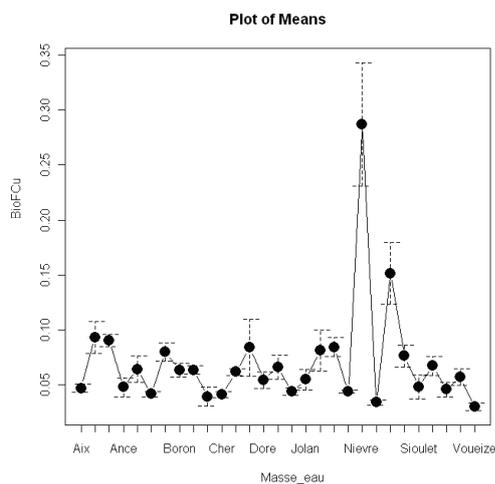
Il ressort que les masses d'eau pour lesquelles les BioF sont les plus élevées, pour Cu et Ni, sont le **Ruisseau des quatre moulins, la Lauch, l'III, la Thur, la Meuse, la Givonne, la Pienne et le Madon**. C'est dans ces masses d'eau que pourraient être observées des dépassements de la NQE même en tenant compte de la biodisponibilité ; ceci en raison des conditions physico-chimiques du milieu.

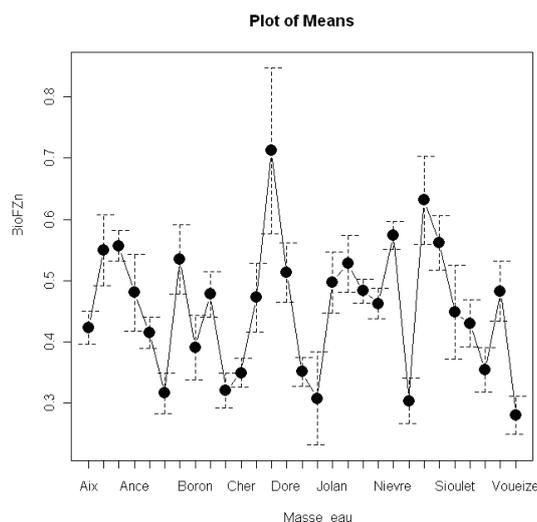
Ceci sera plus marquant pour le nickel pour lequel les BioF sont supérieurs.

Pour le Zn, les masses d'eau présentant les BioF les plus élevés sont **la Doller, la Bruche, la Lauter, la Thur, la Lauch, l'Alyse, la Givonne et la Sauer**.

Des BioF très faibles sont observés pour ces 3 masses d'eau pour les 3 métaux : **la Rosselle, l'Othain et la Seille**.

Moyenne des BioF pour les masses d'eau étudiées du bassin hydrographique Loire-Bretagne





Comme pour l'AERM, les BioF moyens les plus faibles sont obtenus pour le cuivre. Les BioF moyens du Ni et du Zn sont inférieurs à ceux de l'AERM et apparaissent plus homogènes d'une masse d'eau à une autre. Ceci est cohérent avec le fait que l'AELB comparativement à l'AERM a des pH médians plus faibles (les métaux sont plus facilement sous forme ionique leur permettant de se complexer par exemple) des valeurs médianes en COD plus élevées (davantage d'interactions entre les métaux et la matière organique), des concentrations en calcium plus fortes (le calcium entre en compétition avec les métaux).

Les masses d'eau pour lesquelles les BioF sont les plus élevées sont **la Nièvre, le Sichon, l'Alagnon, la Desges, l'Allier, le Lignon en Velay, la Sioule et la Besbre**. Ceci est vrai pour les 3 métaux.

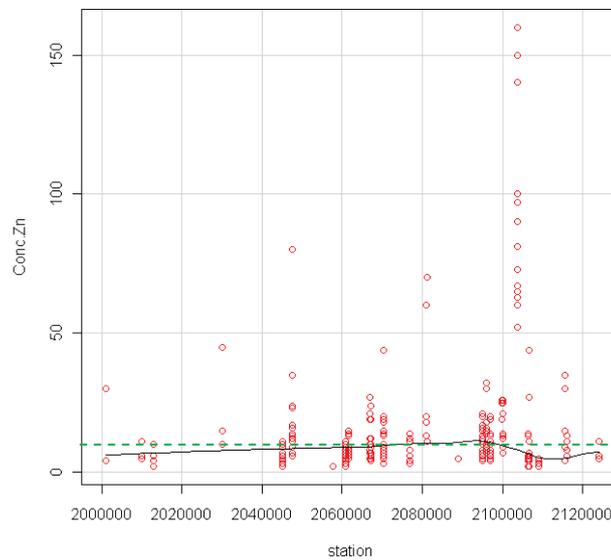
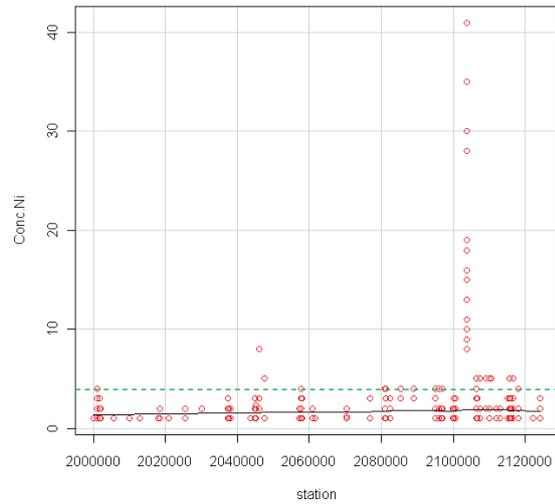
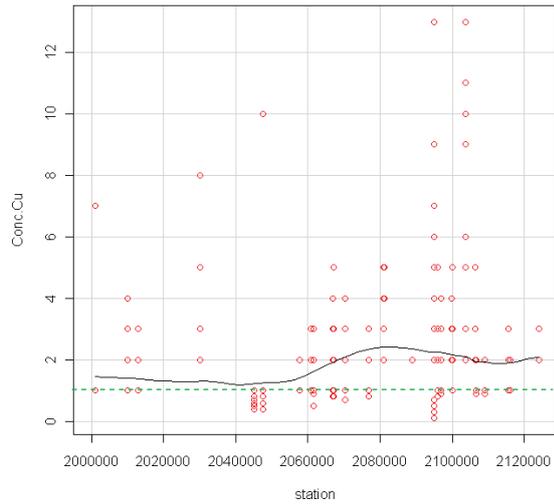
Des BioF très faibles sont observés pour ces 4 masses d'eau pour les 3 métaux : **la Moine, la Voueize, l'Oeil et le Furan**.

Concentrations biodisponibles en Cu, Ni et Zn après mise en œuvre du modèle BLM sur les données de surveillance de l'AERM

Les tests réalisés visaient à déterminer l'impact de la prise en compte de la biodisponibilité sur l'évaluation de la qualité des masses d'eau pour ces 3 métaux. Sont présentés ci-après, les concentrations mesurées pour les 3 métaux pour le bassin RM pour certaines stations de surveillance d'une part puis les concentrations biodisponibles déterminées à l'aide du modèle BLM pour ces mêmes stations.

- Distribution des concentrations mesurées en métaux

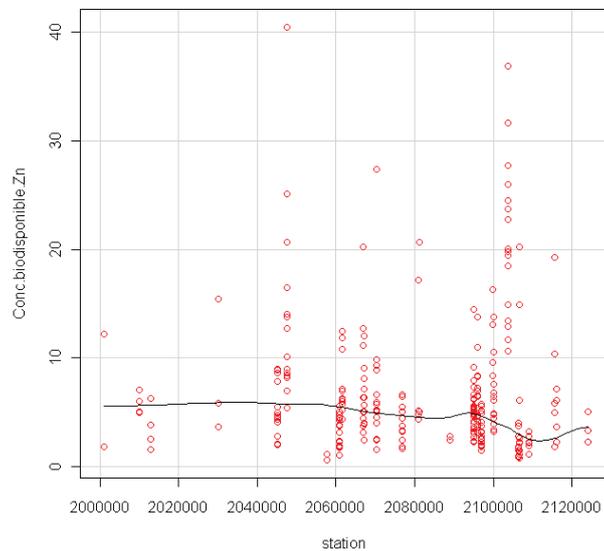
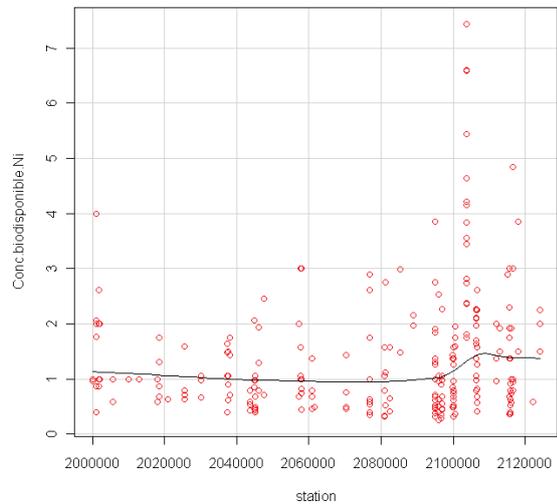
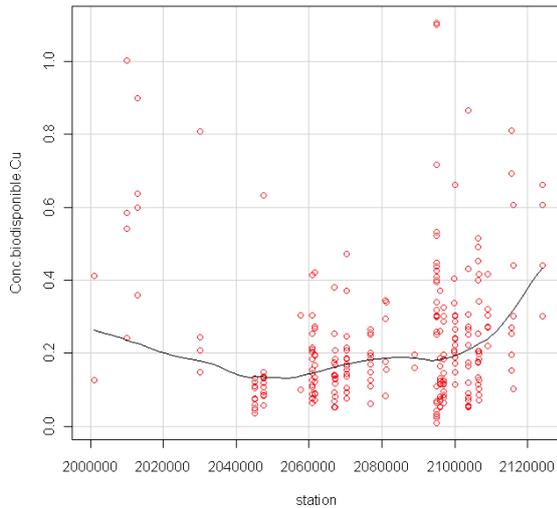
Sont présentées ci-dessous les concentrations en métaux telles que mesurées par les laboratoires ; et ce, pour les 3 métaux.



Les valeurs de NQE et PNEC sont matérialisés sur les graphes par le trait vert en pointillés. Pour Cu et Zn, 62% de dépassement de NQE/PNEC sont observés. Pour Ni, 9% des mesures sont supérieures à la NQE.

- Distribution des concentrations biodisponibles déterminées avec le modèle BLM

Sont présentées ci-dessous les concentrations biodisponibles de ces mêmes métaux après mise en œuvre du modèle BLM.



L'impact de l'utilisation des modèles BLM sur les dépassements des valeurs réglementaires est résumé dans le tableau ci-dessous.

Tableau 21 : Nombre de dépassements de la NQE/PNEC avant et après utilisation du BLM pour les 3 métaux

Nombre total de mesures quantifiées			Nombre de mesures > NQE ou PNEC			Nombre de concentrations biodisponibles > NQE ou PNEC		
Cuivre	Nickel	Zinc	Cuivre	Nickel	Zinc	Cuivre	Nickel	Zinc
269	301	265	167	28	165	0	13	70
% / nombre total mesures quantifiées			62%	9%	62%	0%	4%	26%

Il ressort que sur les 269 mesures de cuivre quantifiées (sur les 86 stations étudiées), 62% des concentrations sont apparues comme étant supérieures à la PNEC. Or, après application du BLM, **toutes les concentrations biodisponibles déterminées sont inférieures à cette PNEC**. Pour un même pourcentage de dépassement avec les concentrations mesurées, 26% des concentrations biodisponibles en zinc restent supérieures à la NQE.

Pour le nickel, le nombre de dépassements est très nettement inférieur lorsque l'on considère les concentrations mesurées (9%). Ceci est dû au fait que le nickel a été quasi exclusivement déterminée sur la phase dissoute. Pour le cuivre et le zinc, un certain nombre de mesure ont été effectuées sur l'eau brute. Toutefois, au vu du faible nombre de mesures disponibles, ces

concentrations ont tout de même été utilisées lors des tests réalisés dans le cadre de la rédaction de ce guide.

Il ressort donc que pour le cuivre, en prenant l'hypothèse majorante que toutes les mesures ont été réalisées sur eau brute, la mise en œuvre du modèle BLM élimine tout problème de dépassement de la PNEC.

Pour le nickel, il ressort que le fait de considérer la concentration en phase dissoute résout un grand nombre des problèmes de dépassements de la NQE par comparaison aux 62% de dépassements identifiés pour Cu et Zn puisqu'il reste 4% de concentrations biodisponibles dépassant la valeur réglementaire. L'utilisation du modèle BLM réduit d'environ 50% l'occurrence des dépassements de la NQE pour le nickel (28/13).

Pour Zn, en tenant compte de la même hypothèse majorante que pour le cuivre, il y a 26% des mesures pour lesquelles un problème de dépassement subsiste après application du BLM. Ceci s'explique essentiellement par le fait que les concentrations mesurées sont nettement plus élevées ; l'amplitude de dépassement de la NQE est la plus forte pour le zinc par rapport à Cu et Ni. L'analyse de la fraction dissoute devrait réduire ce nombre de dépassements sans pour autant les faire disparaître. Malgré tout, une réduction de près de 58% des dépassements par la mise en œuvre du modèle BLM est observée pour cet élément.

Concentrations biodisponibles en Cu, Ni et Zn après mise en œuvre du modèle BLM sur les données de surveillance de l'AELB

Compte tenu des années pour lesquelles les données sont disponibles pour les métaux (2007 et/ou 2008 et/ou 2009) et étant données les limites de quantification parfois élevées, sur les 295 jours de mesure pris en compte, des concentrations en métaux supérieures aux limites de quantification n'apparaissent que pour 4 jours de mesure pour le bassin Loire-Bretagne et pour deux masses d'eau : le Furan et la Moine. Les résultats sont présentés ci-dessous.

Tableau 22 : Concentrations mesurées et concentrations biodisponibles obtenues par le BLM

Masse d'eau	Station	Date	[Cu] µg.L ⁻¹	[Ni] µg.L ⁻¹	[Zn] µg.L ⁻¹	[Cu] biodisponible µg.L ⁻¹	[Ni] biodisponible µg.L ⁻¹	[Zn] biodisponible µg.L ⁻¹
Furan	4008000	19/09/2007		13			3,36	
Furan	4008000	08/03/2007		17			5,58	
Moine	4142300	11/08/2008	2,2	2,3	11,8	0,05	0,58	3,05
Moine	4142300	13/11/2008	2,5	1,8	7,9	0,07	0,48	1,90

 : concentration supérieures à la NQE ou à la PNEC.

Pour la rivière Moine, qui est apparue comme une des rivières, parmi celles étudiées dans ce bassin, présentant des conditions physico-chimiques générant une faible biodisponibilité des métaux, il ressort qu'après application du modèle BLM, les concentrations biodisponibles sont inférieures aux PNEC et NQE du cuivre et du zinc pour la rivière Moine.

Pour le Furan, les concentrations en nickel mesurées sont trois à quatre fois supérieures à la NQE. Cependant, pour cette rivière, tout comme pour la Moine, des faibles BioF ont été observés. Ceci explique pourquoi malgré une teneur élevée en nickel, les concentrations biodisponibles sont très abaissées par rapport aux teneurs dissoutes initiales.

5.6.1.3 CALCUL DES BIOF – CAS DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES HORS GAMMES

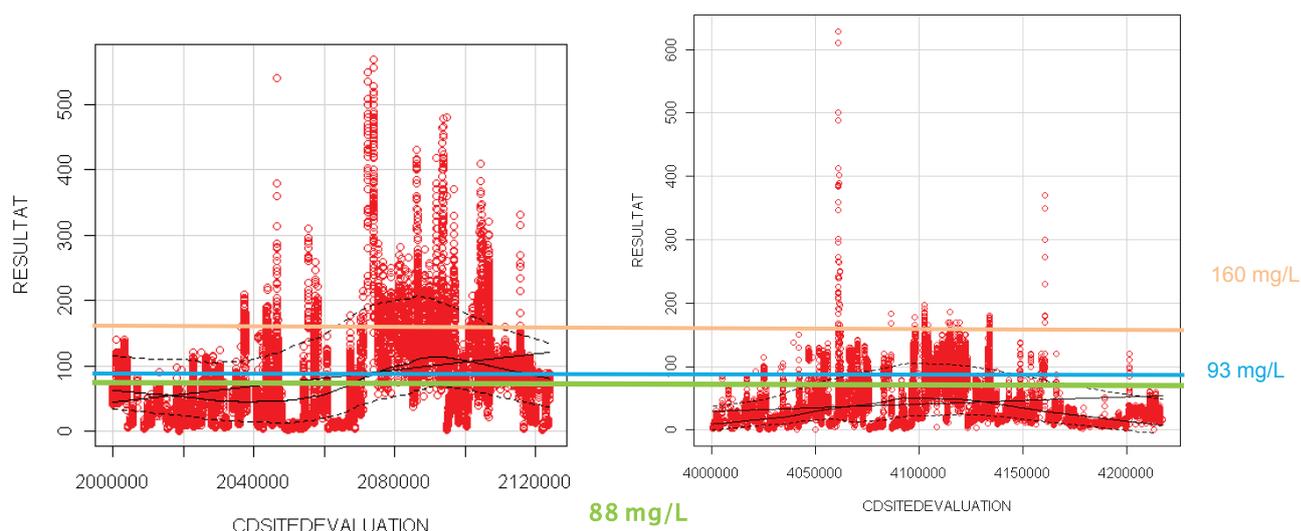
Il s'est agi ici d'observer la fréquence à laquelle les paramètres physico-chimiques sont hors gamme de validation des modèles BLM pour les années étudiées. L'objectif était également d'identifier la « nature » du cas hors gamme : quel paramètre est concerné, est ce que la valeur est hors gamme par le bas ou le haut de la gamme ?

Tableau 23 : Bilan sur les valeurs hors gamme pour la mise en œuvre du modèle BLM

AE	Agence Rhin-Meuse	Agence Loire-Bretagne
Nombre de stations avec BLM réalisé	86	69
Nombre stations avec paramètres physico-chimiques 'hors gamme'*	94%	90%
Cu		
% valeurs hors des gammes de validation		
pH < 6	0%	0%
pH > 8.5	2%	33%
Ca < 3.1 mg/L	1%	50%
Ca > 93 mg/L	97%	17%
Ni		
pH < 6.5	1%	2%
pH > 8.2	12%	58%
Ca < 3.8 mg/L	3%	31%
Ca > 88 mg/L	83%	9%
Zn		
pH < 6.0	0%	0%
pH > 8.0	74%	68%
Ca < 5.0 mg/L	6%	30%
Ca > 160 mg/L	20%	1%

* pour un des métaux au moins (Cu, Ni, Zn)

Une représentation graphique des concentrations en calcium pour chacun des stations du bassin Rhin-Meuse (à gauche) et du bassin Loire-Bretagne (à droite) est présentée ci-dessous.



Les 3 limites hautes des gammes de validation du modèle pour les 3 métaux pour le calcium sont indiquées sur les graphes. Il apparaît clairement qu'il y aura davantage de cas de valeurs hors gamme pour ce paramètre pour l'agence Rhin-Meuse.

Tel que le modèle BLM qui a été utilisé est paramétré, lorsqu'un des paramètres a une valeur hors de la gamme de validation du modèle, la valeur prise en compte par le modèle est la borne de la gamme de validation la plus proche. Toutefois ces valeurs hors gammes sont signalées par le modèle à l'utilisateur.

A titre d'exemple, si la concentration en calcium est déterminée comme étant égale à 97 mg.L^{-1} , dans le cas du cuivre, c'est la borne haute de la gamme qui est utilisée par le modèle, soit 93 mg.L^{-1} dans le cas présent, pour les calculs.

Des concentrations en calcium élevées entraînent une protection des biotes vis-à-vis des métaux. En effet, le calcium entre directement en compétition avec les métaux au niveau des voies de pénétration dans l'organisme. Les valeurs hors gamme supérieures à la borne haute de la gamme pour le calcium ne seront donc pas réellement problématiques pour l'utilisation des modèles BLM ; les conditions du milieu étant plus protectrices que celles utilisées par le modèle. Pour les autres cas de valeurs hors gamme, $\text{pH} <$ ou $>$ et $\text{Ca} <$ aux gammes, la biodisponibilité devra être considérée comme étant maximale (100%). Cela signifie que la concentration dissoute mesurée ne pourra pas être corrigée de la biodisponibilité. Cependant, le modèle BLM effectue les calculs malgré tout. Les valeurs hors gamme sont signalées. Il est donc important que les gestionnaires des masses d'eau qui utiliseront les BLM, fassent très attention aux signaux d'alerte du modèle afin de ne pas prendre en compte les valeurs qui ne devront pas l'être.

Cas particuliers:

Lorsque la concentration en fer et/ou en aluminium dissous est supérieure ou égale à 300 mg.L^{-1} dans la mesure où la biodisponibilité est sous-estimée par le modèle BLM, il n'est pas nécessaire d'utiliser les modèles BLM, la biodisponibilité sera considérée comme étant maximale dans ces cas-là.

5.6.1.4 CALCUL DES BioF – CAS DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES MANQUANTS

Dans le cas où un des paramètres physico-chimiques n'aurait pas été mesuré simultanément aux deux autres et aux métaux, il y aura un problème de valeur manquante.

Le traitement des valeurs manquantes peut se faire selon plusieurs approches (Hawarah, 2008)⁴⁷. Il existe *la méthode de majorité* qui consiste à attribuer à la valeur manquante la valeur la plus fréquemment observée parmi les données étudiées. Pour une population suivant la loi normale, cette valeur la plus fréquente correspond à la valeur médiane de la distribution.

Un exercice de calcul probabiliste des BioF a été réalisé sur la Loire dans le cas du cuivre par EDF R&D et est présenté de manière détaillée dans Ciffroy et al, 2013⁴⁸. Brièvement, la démarche adoptée est la suivante :

- Pour une station donnée de la Loire, les variables physico-chimiques nécessaires aux calculs BLM (à savoir pH, Ca et DOC) sont représentées par des distributions normales. Ces distributions ont été construites à partir de la totalité des mesures de la variable considérée sur une longue période (1999-2010) ;
- Pour une station donnée de la Loire, la variable 'concentration en cuivre dissous' est représentée par une distribution Gamma ou log-normale. Afin de construire cette distribution, trois types de données ont éventuellement été intégrés : (i) des concentrations mesurées en cuivre dissous (données disponibles depuis 2007 seulement) ; (ii) des concentrations mesurées en cuivre total (dissous + particulaire), corrigées par un coefficient de distribution probabiliste ; (iii) des concentrations en cuivre dissous inférieures au seuil de détection (dites données censurées), auxquelles on a affecté des valeurs possibles par une méthode dite 'distribution-based imputation' (détaillée dans la publication).
- Un grand nombre de combinaisons des trois variables pH, Ca et DOC (par exemple 10000) est tiré aléatoirement par une procédure Monte-Carlo et le modèle BLM est calculé pour chacune des combinaisons. On génère ainsi un grand nombre de BioF (et de PNEC) possibles. Le BioF est in fine représenté par une distribution Gamma ou log-normale (on traduit ainsi la probabilité d'occurrence du BioF sur l'échelle [0 ;1]);
- Des indices de risque probabilistes sont calculés par le ratio entre deux distributions : celle des concentrations en cuivre dissous et celle des PNECs. On calcule ainsi la

⁴⁷ Hawarah L. ; 2008, Une approche probabiliste pour le classement d'objets incomplètement connus dans un arbre de décision – Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I (Spécialité : Intelligence Artificielle)

⁴⁸ Ciffroy P., Charlatchka R., Ferreira D., Marang L., submitted. A BLM probabilistic approach for integrating variability during the derivation of Water Quality Criteria and Risk Indexes for metals; Integrated Environmental Assessment and Management, submitted.

probabilité que la rapport PEC/PNEC dépasse 1 : $p(PEC/PNEC > 1)$. Des calculs analytiques sont possibles dans le cas de ratios entre deux distributions log-normales ou de deux distributions Gamma.

Dans le cas de l'évaluation de la qualité des masses d'eau et de la protection des écosystèmes vis-à-vis de la pollution aquatique, il faudrait que la valeur de substitution soit protectrice vis-à-vis du milieu.

Dans le cadre des travaux présentés ici, il a été fait le choix de tester plusieurs valeurs déterminées statistiquement sur les données de surveillance à l'échelle de la station de surveillance.

Des tests ont été réalisés sur les stations de surveillance de la Loire pour l'AELB et sur celles de la Moselle et de la Meuse pour l'AERM.

Les valeurs obtenues par l'analyse statistique réalisée sur le pH, le COD et Ca pour le 25^{ème} percentile, la médiane et le 75^{ème} percentile ont été substituées aux valeurs de pH, COD et Ca connues pour chacune des stations de la Loire, de la Moselle et de la Meuse. Ces substitutions ont été réalisées **une à une** en conservant les deux autres paramètres à leur valeur mesurée. Des BioF ont été calculés avec ces valeurs de substitutions. Des graphes ont été réalisés pour l'AELB et pour l'AERM représentant le BioF estimé, déterminé avec la valeur de substitution, en fonction du BioF réel déterminé avec les valeurs mesurées pour les 3 paramètres. Ces graphes se trouvent en Annexe 4⁴⁹.

Le tableau ci-dessous récapitule les observations faites pour les quelques masses d'eau étudiées.

Tableau 24 : Bilan des valeurs de substitution les plus favorables

paramètre	Cuivre		Nickel		Zinc	
	Loire	Moselle - Meuse	Loire	Moselle - Meuse	Loire	Moselle - Meuse
pH	75 ^{ème} p	75 ^{ème} p	75 ^{ème} p	75 ^{ème} p	25 ^{ème} p	25 ^{ème} p
COD	25 ^{ème} p					
Calcium	25 ^{ème} p	ND	25 ^{ème} p	ND	25 ^{ème} p	ND

ND : non déterminé car aucune analyse statistique n'a été réalisée sur le calcium pour l'AERM

Afin d'être dans des conditions au moins aussi protectrices vis-à-vis des biotes, l'information reportée dans le tableau correspond à la valeur de substitution pour laquelle les BioF estimés supérieurs ou égaux aux BioF réels sont les plus nombreux parmi les 3 valeurs testées (25^{ème} percentile, médiane et 75^{ème} percentile).

Les cases sont vertes lorsque plus de 85% des BioF estimés sont supérieurs ou égaux aux BioF réels.

Les cases sont en orange pour le COD car pour les 3 métaux et les 2 bassins, les BioF estimés sont supérieurs ou égaux aux BioF réels dans environ 70% des cas.

Pour le pH, les tests réalisés montrent qu'il serait possible de substituer une valeur manquante de pH par la valeur correspondant au 75^{ème} percentile pour le cuivre et le nickel et par la valeur correspondant au 25^{ème} percentile pour le zinc.

Pour le calcium, la substitution pourrait se faire, pour les 3 métaux, avec le 25^{ème} percentile.

Pour le COD, les résultats de la substitution sont nettement moins tranchés entre les différentes valeurs de substitution utilisées, mais l'utilisation du 25^{ème} percentile peut amener des éléments de réponse.

Les tests réalisés montrent que la médiane ne sera, en aucun cas, la valeur de substitution donnant des BioF au moins aussi protecteurs, voire davantage que les BioF déterminés à partir des conditions réelles.

⁴⁹ Il est à noter qu'il existe des méthodes alternatives à ces méthodes de substitution (à savoir substituer une mesure « <LQ » par LQ/2) existent afin de reconstruire des données dites censurées, mais qu'elles n'ont pas été mises en œuvre ici.

Ces résultats sont des résultats préliminaires obtenus pour une masse d'eau du bassin Loire-Bretagne, la Loire, représentée par 17 stations et deux masses d'eau du bassin Rhin-Meuse, la Meuse et la Moselle, représentées par 15 stations.

Des essais devront être réalisés par les gestionnaires des masses d'eau préalablement à la mise en œuvre de cette pratique afin de vérifier s'ils peuvent être élargis aux autres bassins hydrographiques.

Par ailleurs, les tests ont été effectués avec les 25^{ème} et 75^{ème} percentiles, percentiles déterminés dans le cadre de l'analyse statistique des données pour ce guide et choisis arbitrairement. Toutefois, compte tenu des résultats obtenus, il est probable que les résultats auraient été encore plus probants, c'est-à-dire encore plus protecteurs, si les tests avaient été réalisés avec les 10 et 90^{ème} percentiles.

5.6.1.5 CALCUL DES BIOF – UTILISATION DES MOYENNES ANNUELLES

Une des discussions du workshop de Bruxelles organisé en 2011 sur l'utilisation des modèles BLM et la biodisponibilité des métaux, portait sur la comparabilité des résultats du BLM entre la concentration moyenne calculée à partir des concentrations biodisponibles ponctuelles déterminées jour par jour et la concentration moyenne biodisponible déterminée en introduisant la concentration moyenne en métal dissous dans le modèle BLM.

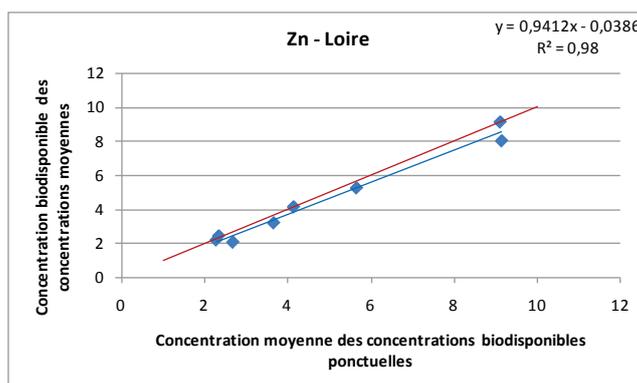
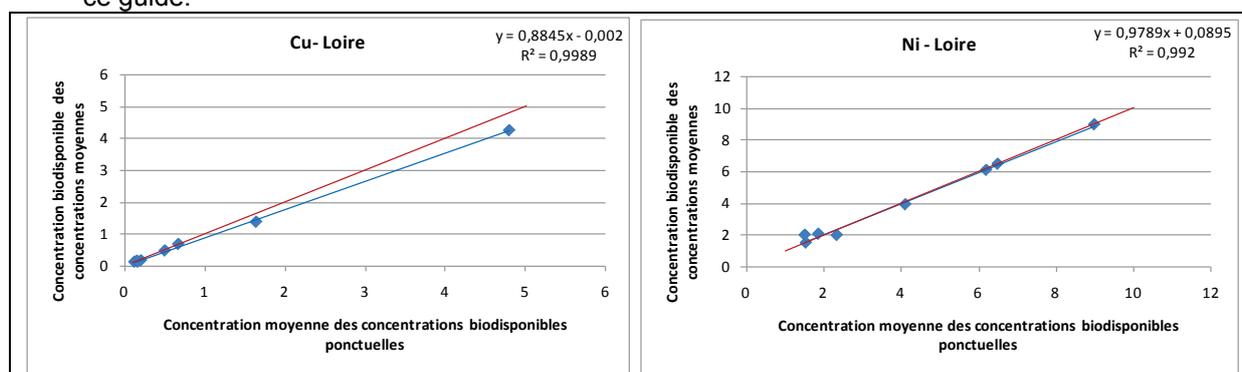
Des tests ont été effectués pour vérifier cette comparabilité sur la Loire d'une part et sur le Rhin et la Moselle d'autre part.

Pour ce faire, le modèle BLM a été appliqué sur des concentrations ponctuelles d'une part et sur la moyenne des concentrations d'autre part. Pour le second cas, cela implique de moyenniser également les valeurs des paramètres physico-chimiques.

Les graphes ci-dessous présentent les corrélations établies entre les deux types de moyenne (en bleu sur les graphes). Les droites de régression en rouge représentent la corrélation maximale (pente = 1).

Il ressort que les corrélations sont satisfaisantes (pentes comprises entre 0,88 et 1,10, R² compris entre 0,91 et 0,999) et ce, pour les 3 métaux et les deux bassins hydrographiques.

L'utilisation de la moyenne des concentrations dissoutes est donc possible. Cependant, il y a un risque à sous-estimer la biodisponibilité. En effet, le fait de tout moyenniser, les valeurs des paramètres physico-chimiques comme celles des concentrations en métaux, entraîne une diminution de la vigilance sur les valeurs individuelles, notamment lorsque celles-ci sont hors des gammes de validation du modèle BLM. Le cas de la rivière Chiers est présenté en Annexe 5 de ce guide.



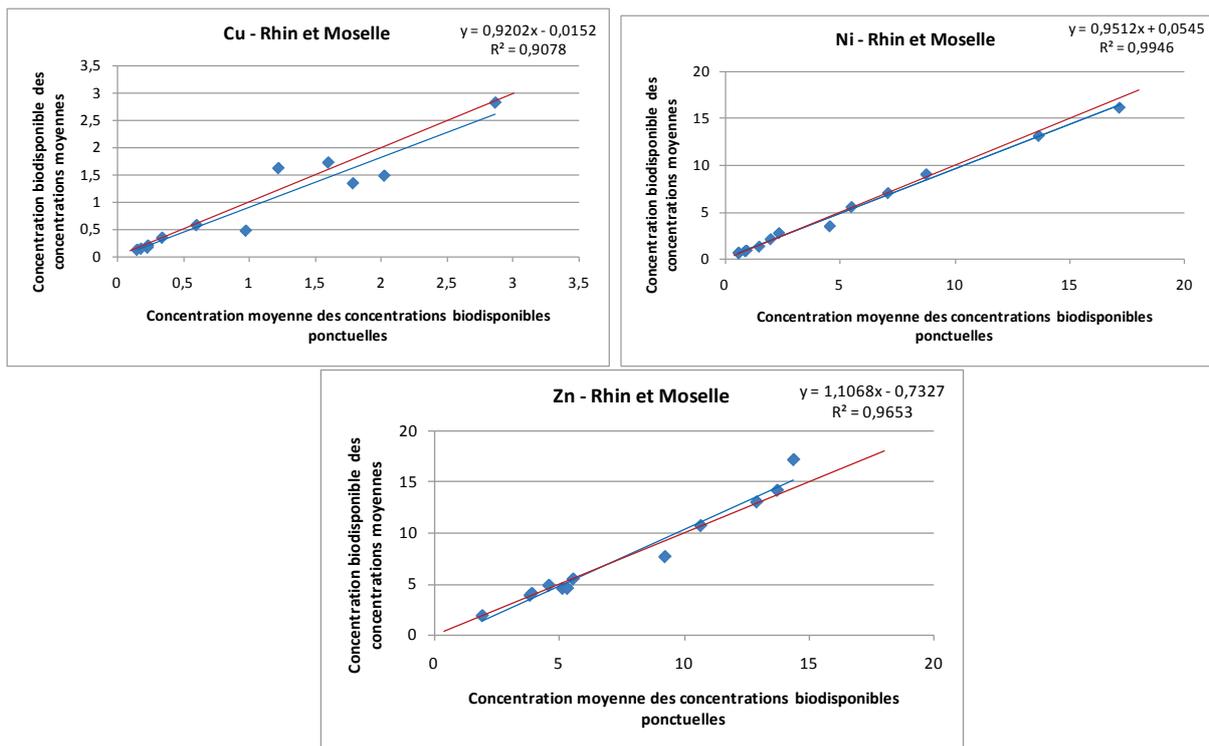


Figure 17 : Etude de l'impact de la prise en compte de valeurs moyennes dans les modèles BLM comparativement à des valeurs ponctuelles

La mise en œuvre du modèle BLM sur chacun des jours disponibles (4 premières lignes du tableau de l'Annexe 5) fait ressortir le fait que les valeurs mesurées pour le calcium sont supérieures à la limite haute des gammes de validation pour le cuivre et le nickel et que le pH est également hors gamme pour le zinc. Pour le calcium, il a été précisé plus avant dans le guide qu'une concentration supérieure à la gamme n'empêchait pas l'utilisation des BLM. En revanche, en cas de valeurs de pH hors gamme, il est requis de considérer la concentration dissoute mesurée comme étant 100 % biodisponible.

La 5^{ème} ligne du tableau (Annexe 5) correspond à la moyenne des concentrations dissoutes en métaux et à la moyenne des valeurs des paramètres physico-chimiques. Les valeurs individuelles hors gamme déterminées pour le calcium engendrent une concentration moyenne en calcium hors gamme qui est signalée par l'outil. En revanche, la moyenne des pH est inférieure à la valeur haute de la gamme, de ce fait l'utilisateur ne peut se rendre compte que certaines des valeurs individuelles du pH sont hors gamme.

Compte tenu des concentrations mesurées en zinc, la concentration biodisponible déterminée à partir de toutes les valeurs moyennes est égale à $4,36 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le zinc alors qu'en tenant compte des recommandations faites dans ce guide sur les valeurs hors gamme, la concentration biodisponible moyenne est obtenue à partir des concentrations en zinc suivantes : $(6_{(\text{jour } 1)} + 3,67_{(\text{jour } 2)} + 11_{(\text{jour } 3)} + 7,19_{(\text{jour } 4)})/4$ est égale à $6,97 \mu\text{g.L}^{-1}$. Il y a donc bien un risque de sous-estimer la concentration biodisponible du métal.

Il est donc indispensable que les données de surveillance aient été qualifiées préalablement à leur mise en œuvre dans les modèles BLM dans le cas où l'option retenue par le gestionnaire serait de moyenner les données de surveillance.

Il est fortement recommandé de mettre en œuvre les BLM sur les valeurs ponctuelles et de moyenner les concentrations biodisponibles ainsi obtenues pour comparer ensuite cette moyenne à la NQE-MA.

5.6.2 CAS DU CADMIUM

La prise en compte de la biodisponibilité du cadmium à l'aide des classes de dureté a été appliquée au bassin hydrographique Rhin-Meuse.

Pour ce faire, la quantification du cadmium était nécessaire et ce, plusieurs fois dans l'année afin de faire l'exercice du calcul de la moyenne annuelle. Il a été mesuré et quantifié à plusieurs reprises dans huit masses d'eau, parmi celles sélectionnées pour ce bassin (la Moselle à Sierck, la Fecht à Guemar, la Lauch à Herrlisheim pres Colmar, la Meurthe à Damelevières, la Meuse à Goncourt, la Sarre à Grosbliederstroff (amont), le Madon à Xeuilley et le Rhin à Lauterbourg-Karlsruhe).

Il faut noter que la concentration en cadmium a été déterminée sur eau brute et que la détermination de la dureté a été faite, selon les masses d'eau, avec un à plusieurs jours, voire plusieurs semaines de décalage.

Les résultats se trouvent en Annexe 6.

Il ressort sur les masses d'eau étudiées ici qu'il n'y a qu'un seul cas de dépassement de la NQE-CMA

Cela confirme que le cadmium ne génère pas un déclassement important des masses d'eau pour le bassin Rhin-Meuse (Cf. § 5.5.2.2).

5.6.3 CAS DU PLOMB

La prise en compte de la biodisponibilité du plomb via l'équation décrite précédemment (Cf. § 5.2.4) a été appliquée à deux stations de l'AERM (la Sauer et la Lauter) et une station de l'AELB (le Furan) dans lesquelles du plomb a été mesuré. L'ensemble des concentrations en plomb mesurées et les PNEC site déterminées sont présentés en Annexe 7. Les concentrations inférieures à la limite de quantification ont été prises en compte dans le calcul de la valeur moyenne annuelle par LQ/2.

Ces trois stations ne répondent pas de façon satisfaisante aux 2 critères : concentrations ponctuelles \leq NQE-CMA et concentration moyenne \leq NQE-MA. Malgré des concentrations ponctuelles très élevées ($60 \mu\text{g.L}^{-1}$ de plomb) pour le Furan, la valeur moyenne est satisfaisante en raison d'une concentration moyenne annuelle en COD supérieure pour le bassin LB.

5.7 CONCLUSION, RECOMMANDATIONS ET PERSPECTIVES

5.7.1 CONCLUSIONS

L'ensemble des travaux réalisés a permis d'élaborer des logigrammes opérationnels décrivant la méthodologie à suivre pour la prise en compte de la biodisponibilité des métaux dans le cadre de l'évaluation de la qualité des masses d'eau.

Parmi les données de surveillance disponibles pour les années 2007 à 2009 et après vérification du critère de concomitance de mesure entre les paramètres physico-chimiques et les métaux, la mise en œuvre de la prise en compte de la biodisponibilité des métaux a été réalisée pour les Agences de l'Eau Loire-Bretagne et Rhin-Meuse.

Concernant la fréquence à laquelle les 8 métaux étudiés ont été quantifiés, le classement dans l'ordre décroissant du nombre de mesures quantifiées (toutes agences de l'eau confondues) est le suivant : Zn > Cu > Ni > As > Pb > Cr > Cd > Hg.

Pour ce qui est du pourcentage de dépassement de la NQE ou de la PNEC par rapport au nombre total de mesures, l'ordre décroissant des métaux, toutes agences de l'eau confondues, est le suivant : Zn > Cu > As > Ni > Pb > Cr > Cd (0,08 µg.L⁻¹) > Hg > Cd (0,25 µg.L⁻¹). L'ordre des pourcentages de dépassements suit quasiment le même ordre que l'ordre du nombre de mesures quantifiées. Il faut noter que les pourcentages de dépassement sont assez élevés, de l'ordre de 20 à 30% des mesures réalisées à l'échelle d'un bassin pour des métaux comme le zinc et le cuivre.

Parmi les métaux qui engendrent le plus de déclassement se trouvent ceux pour lesquels un modèle BLM est disponible : Zn, Cu et Ni. En revanche, l'arsenic qui ressort parmi les métaux générant le plus de déclassement pourra poser des problèmes lors de l'évaluation de l'état des masses d'eau. En effet, il n'y a aucun moyen, à ce jour, pour prendre en compte sa biodisponibilité.

Cas de Cu, Ni et Zn

L'étude des gammes de concentrations observées pour les 3 paramètres physico-chimiques utilisés par les modèles BLM a montré que :

- les pH médians les plus bas sont observés pour le bassin LB,
- les plus élevés sont observés pour l'AERMC et l'AESN
- les plus faibles dispersions, pour un bassin donné, sont observées pour l'AEAP.

Il est apparu qu'il y a des stations de mesure pour lesquelles 25% des pH mesurés sont inférieurs à la limite basse de la gamme de validation du modèle BLM pour le pH.

Par ailleurs, il y a des stations de mesure pour lesquelles 75% des pH mesurés sont supérieurs à la limite haute de la gamme de validation des modèles BLM.

Pour les concentrations en calcium, un grand nombre de mesures sont hors des gammes de validation des modèles BLM. Pour l'AELB et pour l'AERMC, les valeurs médianes minimales sont inférieures à la limite basse de la gamme de validation des modèles BLM. Cela signifie que 25% des stations présentent des concentrations en calcium dissous inférieures à la borne basse de la gamme de validation des modèles BLM.

Dans le même temps, 25% des stations présentent des concentrations en calcium dissous supérieures à la borne haute de la gamme de validation du modèle BLM pour le nickel et le cuivre

La teneur médiane en COD la plus faible est observée pour l'AERMC. La teneur médiane en COD la plus élevée est observée pour l'AELB. C'est aussi pour cette agence qu'est observée la plus forte dispersion des valeurs. L'AERMC est l'AE pour laquelle les teneurs en COD présentent la distribution la plus resserrée

La mise en œuvre des modèles BLM pour le cuivre, le nickel et le zinc a permis de montrer que :

- les facteurs de biodisponibilité (BioF), qui représentent le pourcentage de biodisponibilité du métal étudié dans les conditions physico-chimique de la masse d'eau étudiée, sont systématiquement inférieurs pour le cuivre comparés à ceux du nickel et du zinc.
- les BioF sont inférieurs pour le bassin hydrographique Loire-Bretagne comparativement à ceux déterminés pour le bassin Rhin-Meuse, pour les 3 métaux.

Il apparaît très nettement que les BioF sont très variables pour une même station et d'une station à une autre au sein d'un même bassin. Le nombre de jours de mesure disponibles n'est pas suffisant pour réaliser une analyse statistique en vue de démontrer un éventuel effet saisonnier mais il est possible que cela ait un impact sur les variations observées.

Il ressort que sur les 269 mesures de **cuivre** quantifiées (sur les 86 stations étudiées), 62% des concentrations sont apparues comme étant supérieures à la PNEC. Or, après application du BLM, **toutes les concentrations biodisponibles déterminées sont inférieures à cette PNEC.**

Pour un même pourcentage de dépassement avec les concentrations mesurées, 26% des concentrations biodisponibles en zinc restent supérieures à la NQE.

Pour le nickel, l'utilisation du modèle BLM réduit d'environ 50% l'occurrence des dépassements de la NQE.

Les tests réalisés dans le cas de valeurs manquantes pour les paramètres physico-chimiques pour la mise en œuvre du modèle BLM montrent que la médiane ne sera, en aucun cas, la valeur de substitution donnant des BioF au moins aussi protecteurs, voire davantage que les BioF déterminés à partir des conditions physico-chimiques réelles. Il ressort que pour le pH, il serait possible de substituer une valeur manquante de pH par la valeur correspondant au 75^{ème} percentile déterminées sur le plus grand nombre de données disponibles des années précédentes pour le cuivre et le nickel et par la valeur correspondant au 25^{ème} percentile pour le zinc.

Pour le calcium, la substitution pourrait se faire, pour les 3 métaux, avec le 25^{ème} percentile.

Pour le COD, les résultats de la substitution sont nettement moins tranchés entre les différentes valeurs de substitution utilisées, mais l'utilisation du 25^{ème} percentile peut amener des éléments de réponse.

Les tests ont été effectués avec les 25^{ème} et 75^{ème} percentiles, percentiles déterminés dans le cadre de l'analyse statistique des données pour ce guide et choisis arbitrairement. Toutefois, compte tenu des résultats obtenus, il est probable que les résultats auraient été encore plus probants, c'est-à-dire encore plus protecteurs, si les tests avaient été réalisés avec les 10 et 90^{ème} percentiles.

Les comparaisons effectuées entre l'utilisation de la concentration dissoute moyenne dans le BLM ou l'utilisation des concentrations dissoutes ponctuelles (la moyenne est alors faite à partir des concentrations biodisponibles données par le modèle) font ressortir que : l'utilisation de la moyenne des concentrations dissoutes est possible. Cependant, il y a un **risque à sous-estimer** la biodisponibilité. En effet, le fait de tout moyenner, les valeurs des paramètres physico-chimiques comme celles des concentrations en métaux, entraîne une diminution de la vigilance sur les valeurs individuelles, notamment lorsque celles-ci sont hors des gammes de validation du modèle BLM. Il est donc recommandé de mettre en œuvre les BLM sur les valeurs ponctuelles et de moyenner les concentrations biodisponibles ainsi obtenues pour la comparaison avec la NQE-MA. Et préalablement à toute mise en œuvre du modèle BLM, il est recommandé d'utiliser **des données validées.**

Il est à noter qu'en présence de concentrations dissoutes en fer et en aluminium \geq à 300 mg.L⁻¹, la concentration biodisponible fournie par le modèle BLM sera sous-estimée. En pratique, cela signifie que les modèles BLM ne pourront pas être mis en œuvre dans ce cas-là. La concentration dissoute devra donc être considérée comme 100% biodisponible.

Cas de Cd

Sur l'ensemble des masses d'eau étudiées pour l'agence Rhin-Meuse, il n'y a qu'un seul cas de dépassement de la NQE-CMA. Le cadmium ne semble pas être l'élément générant un déclassement important des masses d'eau pour ce bassin.

Cas de Pb

Les essais n'ont été réalisés que sur quelques stations. Il ressort que les concentrations ponctuelles en plomb sont parfois élevées. Les dépassements qui pourraient être observés le seront plus fréquemment pour la NQE-CMA.

Cas de Cr, As et Hg

A ce jour, aucun modèle BLM n'existe pour ces métaux.

La concentration dissoute devra être prise en compte dans l'évaluation de la qualité des masses d'eau. Aucune correction ne pourra être apportée concernant leur biodisponibilité.

5.7.2 RECOMMANDATIONS

Au niveau des agences de l'eau pour lesquelles les mesures ne sont pas réalisées conformément aux différents textes officiels (directive, arrêtés, ...etc), il est important que les pratiques évoluent, ceci est particulièrement le cas pour les fractions à analyser.

Au-delà des textes réglementaires, il est important que les Agences de l'Eau pour lesquelles le problème de déclassement des masses d'eau par les métaux est avéré et récurrent, engagent une réflexion sur la stratégie de surveillance afin de **mettre en cohérence les mesures de paramètres physico-chimiques et celles des métaux.**

Si cette stratégie ne peut pas être envisagée immédiatement, il faudra alors réaliser l'analyse statistique des données de surveillance pour que ces informations soient disponibles en cas de besoin.

Valeurs hors gamme

Des concentrations en calcium élevées entraînent une protection des biotes vis-à-vis des métaux, le calcium entrant directement en compétition avec les métaux au niveau des voies de pénétration dans l'organisme. Les valeurs hors gamme supérieures à la borne haute de la gamme, pour le calcium, ne seront donc pas réellement problématiques pour l'utilisation des modèles BLM ; les conditions du milieu étant plus protectrices que celles utilisées par le modèle.

Pour les autres cas de valeurs hors gamme, pH < ou >, et Ca < aux gammes, la biodisponibilité devra être considérée comme étant maximale (100%). Cela signifie que la concentration dissoute mesurée ne pourra pas être corrigée de la biodisponibilité.

Cependant, le modèle BLM effectue les calculs malgré tout et les valeurs hors gamme sont signalées. Il est donc important que les gestionnaires des masses d'eau qui utiliseront les BLM, fassent très attention aux signaux d'alerte du modèle afin de ne pas prendre en compte les valeurs qui ne devront pas l'être.

Dans la mesure où en présence de concentrations dissoutes en fer et en aluminium \geq à 300 mg.L⁻¹, il n'est pas possible d'appliquer les modèles BLM, il est recommandé de réaliser la mesure en fer et en aluminium dissous simultanément aux mesures du Ca dissous, COD, pH et métaux dissous.

Détermination de la dureté

La mesure de la concentration des ions Ca²⁺ et Mg²⁺ devra être une analyse élémentaire de ces deux éléments sur la fraction dissoute dans le cadre de la surveillance des masses d'eau françaises. Ceci correspondra davantage à aux pratiques mises en œuvre lors de l'élaboration des classes de dureté utilisées aujourd'hui pour le cadmium.

Carbone organique dissous

Il est recommandé de porter une attention particulière aux stations de surveillance sous influence urbaine, où la nature du COD pourrait être très différente du ratio 50/50 acides humiques/acides fulviques tels que pris en compte dans WHAM à l'origine des calculs. Il pourrait être recommandé que si le COD est montré comme ayant un impact majeur sur la diminution du BioF (Cu et Pb en particulier) une étude plus précise de la caractérisation de la matière organique dissoute soit prévue afin de confirmer le caractère protecteur des calculs.

5.7.3 PERSPECTIVES

Déclenchement de la prise en compte de la biodisponibilité

Deux processus peuvent être envisagés :

- La prise en compte de la biodisponibilité pourrait être réalisée par le personnel des Agences de l'Eau au moment de l'exploitation des données, c'est-à-dire de la vérification de la conformité entre la concentration dissoute en métal mesurée et la NQE générique, le jour de la mesure afin de connaître le plus tôt possible les dépassements des normes de qualité environnementales pour les métaux.

- Il pourrait également être envisagé de mettre l'outil BLM dans les mains des laboratoires. Cela pourrait être une action supplémentaire à intégrer dans les cahiers des charges établi par les Agences de l'Eau pour sélectionner leur laboratoire.

La mise en œuvre des modèles BLM pour la prise en compte de la biodisponibilité a été réalisée avec le modèle Biomet® en raison de sa simplicité d'utilisation en routine, du nombre restreint de paramètres d'entrée, et du fait de pouvoir étudier 3 métaux simultanément. Toutefois, les résultats obtenus restent à comparer avec ceux obtenus avec d'autres modèles tels que le modèle Deltares mis en œuvre par les Pays-Bas. Ceci est prévu en 2013 dans le cadre des actions que l'INERIS réalise pour l'ONEMA.

Par ailleurs, une réflexion doit être menée au niveau national sur le paramètre de la dureté. Une norme française existe pour ce paramètre mais l'analyse est différente des besoins identifiés pour ce paramètre pour la prise en compte de la biodisponibilité des métaux. De plus, certaines décisions ont été prises concernant ce paramètre lors des réunions de travail "utilisateurs" et du comité opérationnel portant sur la conception de la stratégie "DCE 2010" pour l'outil d'évaluation du Système d'Evaluation de l'Etat des Eaux (SEEE), tout en mentionnant que « la solution proposée est provisoire. La dureté devrait par la suite constituer une donnée attributive du site ».

6 ANNEXES

ANNEXE 1 : EXEMPLE DE FEUILLE DE CALCUL DU MODELE BLM BIOMET®

Moyenne à
comparer à
NQE-MA

INPUT (MONITORING) DATA										RESULTS (Copper)				
ID	Sample Name	Sample Number	Date	Measured Copper Conc (dissolved) [µg/L]	Measured Nickel Conc (dissolved) [µg/L]	Measured Zinc Conc (dissolved) [µg/L]	pH	DOC [mg/L]	Ca [mg/L]	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Copper Conc [µg/L]	RCR	Notes
1		2115650	11/08/2008		3		7,7	2,9	110	10,55	0,09			Y
2		2115650	19/05/2008				7,8	2,9	110	9,25	0,11			Y
3		2115650	28/02/2008				7,9	2,6	110	6,32	0,16			Y
4		2115650	05/11/2007	3	5	15	7,7	4,3	110	15,37	0,07	0,20	0,20	Y
5		2115650	09/08/2007	3	1	35	7,8	5,5	98	19,72	0,05	0,15	0,15	Y
6		2115650	22/05/2007	3	2	30	7,8	1,8	100	4,32	0,23	0,69	0,69	Y
7		2115650	21/02/2007	3	3	30	8	1,7	100	3,70	0,27	0,81	0,81	Y
8		2116000	05/11/2008				8,1	4,5	98	9,70	0,10			Y
9		2116000	12/08/2008				8,1	2,8	96	6,63	0,15			Y
10		2116000	21/05/2008				8	2,7	99	5,40	0,19			Y
11		2116000	27/02/2008				8,2	2,7	96	4,78	0,21			Y
12		2116000	06/11/2007	1	1	6	8,1	4,4	100	9,70	0,10	0,10	0,10	Y
13		2116000	09/08/2007	2	1	8	8,1	3,4	96	6,63	0,15	0,30	0,30	Y
14		2116000	22/05/2007	2	1	11	8,2	2,5	97	3,29	0,30	0,61	0,61	Y
15		2116000	22/02/2007	2	2	13	8,1	2	100	4,54	0,22	0,44	0,44	Y

ANNEXE 2 : LISTE DES STATIONS

Stations de l'Agence Rhin-Meuse

Code station	Nom de la station	Y_LIIE	X_L93	Y_L93	PRJ
02000011	LE VIEUX RHIN À KEMBS	2308539	1039269,092	6738649,893	Lambert 93
02001050	LE RHIN À RHINAU	2381807	1049247,944	6811780,383	Lambert 93
02001700	LE RHIN À GAMBESHEIM	2424059	1061702,071	6853896,625	Lambert 93
02001715	LE CANAL DU RHONE AU RHIN À MACKENHEIM	2367107	1037861,44	6797189,297	Lambert 93
02047300	LE RHIN À LAUTERBOURG-KARLSRUHE	2456090	1080360,623	6885745,075	Lambert 93
02070900	LE CANAL DE LA MARNE AU RHIN À MAIXE	2412813	953392,1247	6843597,28	Lambert 93
02115650	LA CHIERS À CONS-LA-GRANDVILLE	2503723	89832,1912	6934949,346	Lambert 93
02116000	LA CHIERS À CARIGNAN	2520834	854134,1225	6952409,457	Lambert 93
02004300	LA DOLLER À SEWEN (LERCHENMATT)	2321286	991481,3161	6751802,37	Lambert 93
02005700	LA DOLLER À REININGUE	2316560	1017040,274	6746858,189	Lambert 93
02116570	LA GIVONNE À ILLY (OLLY)	2532552	844108,7089	6964207,329	Lambert 93
02116600	LA GIVONNE À DAIGNY	2525163	843448,7696	6956827,849	Lambert 93
02016050	LA LAUCH À BUHL (AVAL)	2336127	1013302,938	6766443,712	Lambert 93
02018000	LA LAUCH À HERRLISHEIM-PRES-COLMAR	2347032	1022710,366	6777259,515	Lambert 93
02002000	L'ILL À CARSPACH	2302055	1016714,707	6732366,448	Lambert 93
02013000	L'ILL À OBERHERGHEIM	2341984	1028074,413	6772168,468	Lambert 93
02018500	L'ILL À COLMAR (MAISON ROUGE)	2362432	1028742,599	6792596,662	Lambert 93
02025500	L'ILL À HUTTENHEIM	2385887	1039111,917	6815945,927	Lambert 93
02038000	L'ILL À LA WANTZENAU	2420370	1055615,233	6850262,983	Lambert 93
02106500	LA MEUSE À BASSONCOURT	2345872	889438,9098	6777250,859	Lambert 93
02106600	LA MEUSE À GONCOURT	2365308	894039,3538	6796634,296	Lambert 93
02107250	LA MEUSE À TAILLANCOURT	2397558	899336,4315	6828817,733	Lambert 93
02109000	LA MEUSE À SAINT-MIHIEL	2435010	886362,4199	6866357,683	Lambert 93
02110100	LA MEUSE À BANNONCOURT	2444776	883378,3709	6876143,369	Lambert 93
02110600	LA MEUSE À DIEUE-SUR-MEUSE	2456910	876423,2695	6888329,845	Lambert 93
02112000	LA MEUSE À BRAS-SUR-MEUSE	2472378	872634,5728	6903821,387	Lambert 93
02113000	LA MEUSE À SASSEY-SUR-MEUSE	2494422	859019,5415	6925969,636	Lambert 93
02115000	LA MEUSE À REMILLY	2520646	844509,4091	6952304,124	Lambert 93
02118000	LA MEUSE À LUMES	2529537	828010,5935	6961331,723	Lambert 93
02124000	LA MEUSE À GIVET	2577645	830517,8975	7009394,168	Lambert 93
02061250	LA MEURTHE AU VALTIN (AMONT)	2352714	998861,8424	6783144,328	Lambert 93
02061500	LA MEURTHE À FRAIZE	2364100	995317,1817	6794553,332	Lambert 93
02067000	LA MEURTHE À AZERAILLES	2395917	973359,84	6826539,561	Lambert 93
02067150	LA MEURTHE À SAINT-CLEMENT	2400197	965616,4369	6830883,751	Lambert 93
02070250	LA MEURTHE À DAMELEVIERES	2403607	950003,0992	6834426,367	Lambert 93
02055000	LA MOSELLE À BAINVILLE-AUX-MIROIRS	2389539	942671,0864	6820430,708	Lambert 93
02060750	LA MOSELLE À LIVERDUN	2422864	925443,717	6853883,038	Lambert 93
02076800	LA MOSELLE À VANDIERES	2445970	923366,2508	6876992,698	Lambert 93
02094900	LA MOSELLE À SIERCK	2502060	942703,6606	6932883,15	Lambert 93
02094970	LA SARRE BLANCHE À TURQUESTEIN-BLANCRUPT	2405123	1004446,034	6835470,497	Lambert 93
02094978	LA SARRE ROUGE À SAINT-QUIRIN (LES DEUX RIVIERES)	2411497	1004090,601	6841843,505	Lambert 93
02096000	LA SARRE À GOSELMING	2431722	993978,2585	6862143,377	Lambert 93
02096750	LE CANAL DES HOUILLERES DE LA SARRE À ALTWILLER	2445000	993887,4482	6875414,036	Lambert 93
02096900	LA SARRE À KESKASTEL	2451587	995578,3699	6881982,437	Lambert 93
02100150	LA SARRE À GROSLIEDERSTROFF (AMONT)	2471228	994763,1453	6901618,974	Lambert 93
02115785	L'OTHAIN À DOMMARY-BARONCOURT	2481035	897210,84	6912262,253	Lambert 93
02115790	L'OTHAIN À HOUDELAUCOURT	2485084	894934,1843	6916328,533	Lambert 93
02085325	L'ORNE À GUSSAINVILLE	2468968	895511,1724	6900216,79	Lambert 93
02089000	L'ORNE À ROSSELANGE	2479491	923195,4495	6910495,342	Lambert 93
02029160	L'EHN À BOERSCH	2396032	1023092,717	6826223,553	Lambert 93
02030200	L'EHN À MEISTRATZHEIM	2397069	1036432,13	6827143,921	Lambert 93
02057250	LE MADON À MATTAINCOURT	2371091	932555,5286	6802082,061	Lambert 93
02058000	LE MADON À XEUILLEY	2404117	929200,5148	6835115,52	Lambert 93
02037400	LA SOUFFEL À MUNDOLSHEIM (AMONT)	2418497	1046388,462	6848471,508	Lambert 93
02037500	LA SOUFFEL À MUNDOLSHEIM	2418245	1048030,103	6848205,377	Lambert 93
02045000	LA MODER À DRUSENHEIM	2432842	1063730,223	6862656,461	Lambert 93
02045050	LA MODER À AUENHEIM	2438547	1067674,224	6868323,535	Lambert 93
02042650	LA ZORN À DABO (ENTENECK)	2416636	1009324,483	6846933,853	Lambert 93
02043600	LA ZORN À STEINBOURG	2430527	1024787,297	6860681,828	Lambert 93
02081000	LA SEILLE À MULCEY	2430773	969466,0772	6861407,205	Lambert 93
02081100	LA PETITE SEILLE À HABOUDANGE (affluent de la Seille)	2439639	963635,7392	6870318,206	Lambert 93
02082350	LA SEILLE À CHEMINOT	2444777	928813,2227	6875753,501	Lambert 93
02045150	LA SAUER À LEMBACH	2463253	1047574,415	6893189,684	Lambert 93
02046000	LA SAUER À BEINHEIM	2445139	1072845,158	6874866,367	Lambert 93
02001000	L'AUGRABEN À BARTENHEIM	2306060	1038790,924	6736176,839	Lambert 93
02018780	LA PETITE FECHT À STOSSWIHR (B)	2350011	1002464,666	6780411,975	Lambert 93
02021000	LA FECHT À GUEMAR	2366358	1026881,114	6796536,18	Lambert 93
02032000	LA BRUCHE À GRESSWILLER	2405165	1027372	6835313,453	Lambert 93
02037450	LE LEISBACH À PFULGRIESHEIM	2418296	1043706,608	6848293,976	Lambert 93
02047500	LA LAUTER À WEILER	2463868	1058215,569	6893711,618	Lambert 93
02057600	LE BRENON À AUTREY	2399018	931757,7363	6829997,73	Lambert 93
02099800	LA BLIES À BLIES-GUERSVILLER	2471682	997574,2148	6902048,296	Lambert 93
02100600	LA HORN À LIEDERSCHIEDT	2471064	1026266,741	6901181,366	Lambert 93
02103800	LA ROSSELLE À PETITE-ROSSELLE	2477549	979432,1073	6908069,058	Lambert 93
02106410	LA NIED À GUERSTLING	2489637	959897,931	6920318,389	Lambert 93
02106430	LE REMEL À NEUNKIRCHEN-LES-BOUZONVILLE	2490976	959206,9844	6921662,591	Lambert 93
02115675	LA PIENNE À MERCY-LE-BAS	2492406	899447,3372	6923607,567	Lambert 93
02115900	LE LOISON À HAN-LES-JUVIGNY	2502277	868881,6637	6933735,917	Lambert 93
02122200	L'ALYSE À FUMAY	2558111	820877,2707	6989952,236	Lambert 93
02010000	LA THUR À STAFFELDEN	2325771	1018956,696	6756045,992	Lambert 93
02094920	LE RUISSEAU D'APACH À APACH	2503275	945602,2913	6934072,419	Lambert 93
02094930	LE RUISSEAU DES QUATRE MOULINS À VOLMERANGE	2501705	923221,1779	6932696,507	Lambert 93
02094950	L'ALZETTE À AUDUN-LE-TICHE	2504755	914956,8313	6935816,075	Lambert 93

Stations de l'Agence Loire-Bretagne

Code station	Nom de la station	Y_LIIE	X_L93	Y_L93	PRJ
04000100	LOIRE à SAINTE-EULALIE	1982081,688	794405	6414570	Lambert 93
04000600	LOIRE à GOUDET	1989154,248	772727	6421820	Lambert 93
04000920	LOIRE à COUBON	2000991,446	772255	6433650	Lambert 93
04002200	LOIRE à SAINT-VINCENT	2019235,655	773097	6451870	Lambert 93
04004100	LOIRE à MALVALETTE	2038330,038	790381	6470800	Lambert 93
04006000	LOIRE à SAINT-JUST-SAINT-RAMBERT	2057694,712	798291	6490080	Lambert 93
04009000	LOIRE à VEAUCHETTE	2064348,164	799177	6496720	Lambert 93
04010000	LOIRE à FEURS	2084203,366	794208	6516600	Lambert 93
04011300	LOIRE à BALBIGNY	2092212,182	790907	6524630	Lambert 93
04013000	LOIRE à VILLEREST	2112052,987	780992	6544538	Lambert 93
04015000	LOIRE à BRIENNON	2128910,904	784705	6561350	Lambert 93
04015600	LOIRE à LUNEAU	2152326,002	775924	6584820	Lambert 93
04021000	LOIRE à LA MOTTE-SAINT-JEAN	2167015,98	772135	6599530	Lambert 93
04023100	LOIRE à BOURBON-LANCY	2182141,873	754892	6614790	Lambert 93
04024000	LOIRE à DECIZE	2203729,653	734893	6636530	Lambert 93
04026000	LOIRE à NEVERS	2220625,47	711550	6653610	Lambert 93
04045900	LOIRE à FOURCHAMBAULT	2223977,076	705518	6657010	Lambert 93
04003645	ANCE DU NORD à SAUVESSENGES	2043349,094	769727	6475990	Lambert 93
04003900	ANCE DU NORD à BEAUZAC	2033249,579	787341	6465750	Lambert 93
04026900	ALLIER à LANGOGNE	1970621,148	768551	6403340	Lambert 93
04027200	ALLIER à SAINT-CHRISTOPHE-D'ALLIER	1982986,812	758385	6415780	Lambert 93
04027730	ALLIER à LANGEAC	2013447,838	738585	6446380	Lambert 93
04030000	ALLIER à ORBEIL	2063313,185	719694	6496360	Lambert 93
04031000	ALLIER à COURNON-D'AUVERGNE	2082460,383	717368	6515510	Lambert 93
04036500	ALLIER à LIMONS	2108209,048	734664	6541090	Lambert 93
04040800	ALLIER à SAINT-GERMAIN-DES-FOSSES	2132939,97	732290	6565820	Lambert 93
04043200	ALLIER à CHATEL-DE-NEUVRE	2156353,78	724521	6589280	Lambert 93
04044000	ALLIER à VILLENEUVE-SUR-ALLIER	2184777,163	717462	6617740	Lambert 93
04044700	ALLIER à LANGERON	2201952,459	703451	6635020	Lambert 93
04060900	AUMANCE à COSNE-D'ALLIER	2165883,456	686602	6599122	Lambert 93
04062000	AUMANCE à HERISSON	2169969,238	675018	6603302	Lambert 93
04011700	AIX à GREZOLLES	2096910,452	772576	6529480	Lambert 93
04012200	AIX à SAINT-GEORGES-DE-BAROILLE	2094307,102	787747	6526750	Lambert 93
04028500	ALAGNON à JOURSAC	2015933,537	701110	6449180	Lambert 93
04029050	ALAGNON à BEAULIEU	2050302,593	723360	6483330	Lambert 93
04016840	ARROUX à AUTUN	2220323,24	798604	6652570	Lambert 93
04017000	ARROUX à LAIZY	2213554,422	791133	6645870	Lambert 93
04020010	ARROUX à RIGNY-SUR-ARROUX	2171809,211	779122	6604260	Lambert 93
04022210	BESBRE à SAINT-PRIX	2134892,5	750116	6567620	Lambert 93
04023000	BESBRE à DOMPIERRE-SUR-BESBRE	2167726,023	752044	6600410	Lambert 93
04041800	BOUBLE à ECHASSIERES	2135116,624	693794	6568320	Lambert 93
04042100	BOUBLE à CHAREIL-CINTRAT	2140720,902	717430	6573720	Lambert 93
04057000	CHER à CHAMBRONCHARD	2127140,303	666522	6560580	Lambert 93
04060500	CHER à VALLON-EN-SULLY	2170599,427	670464	6603970	Lambert 93
04036300	DORE à DORE-L'EGLISE	2043452,637	758349	6476190	Lambert 93
04037900	DORE à OLLIERGUES	2075802,605	749056	6508590	Lambert 93
04039000	DORE à DORAT	2098193,537	737400	6531060	Lambert 93
04003200	LIGNON-DU-VELAY à TENCE	2016529,67	800937	6448930	Lambert 93
04003500	LIGNON-DU-VELAY à SAINT-MAURICE-DE-LIGNON	2030101,467	790256	6462580	Lambert 93
04015050	SORNIN à SAINT-MAURICE-LES-CHATEAUNEUF	2138293,688	797044	6570620	Lambert 93
04015300	SORNIN à CHARLIEU	2129367,42	788959	6561770	Lambert 93
04041700	SIOULE à MONTFERMY	2097822,284	685188	6531130	Lambert 93
04041780	SIOULE à LISSEUIL	2117309,109	693498	6550530	Lambert 93
04043100	SIOULE à CONTIGNY	2149392,469	723862	6582330	Lambert 93
04008000	FURAN à ANDREZIEUX-BOUTHEON	2060090,756	797574	6492480	Lambert 93
04009050	COISE à LARAJASSE	2072112,45	818860	6504310	Lambert 93
04016800	TERNIN à CHISSEY-EN-MORVAN	2235410,178	793364	6667690	Lambert 93
04016825	DREE à SAINT-LEGER-DU-BOIS	2226114,119	809928	6658260	Lambert 93
04017250	MESVRIN à SAINT-SYMPHORIEN-DE-MARMAGNE	2206650,656	801898	6638880	Lambert 93
04019700	BOURBINCE à VITRY-EN-CHAROLLAIS	2165004,691	782782	6597430	Lambert 93
04025100	NIEVRE à COULANGES-LES-NEVERS	2225017,354	715985	6657961	Lambert 93
04027650	DESGES à DESGES	2002296,796	736139	6435260	Lambert 93
04040150	SICHON à FERRIERES-SUR-SICHON	2114604,95	750068	6547350	Lambert 93
04040355	JOLAN à CUSSET	2126342,839	738015	6559180	Lambert 93
04041750	SIOULET à COMBRAILLES	2091712,478	670388	6525150	Lambert 93
04057040	BORON à SAINT-MARCEL-EN-MARCILLAT	2126980,36	666545	6560420	Lambert 93
04057200	TARDES à SAINT-ORADOUX-PRES-CROCQ	2097811,168	650550	6531410	Lambert 93
04057730	VOUEIZE à PIERREFITTE	2128640,516	640197	6562300	Lambert 93
04061400	OEIL à VILLEFRANCHE-D'ALLIER	2157971,454	686421	6591218	Lambert 93

ANNEXE 3 : MOYENNE DES BIOF

Moyenne des BioF Cu, Ni et Zn pour les masses d'eau de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse

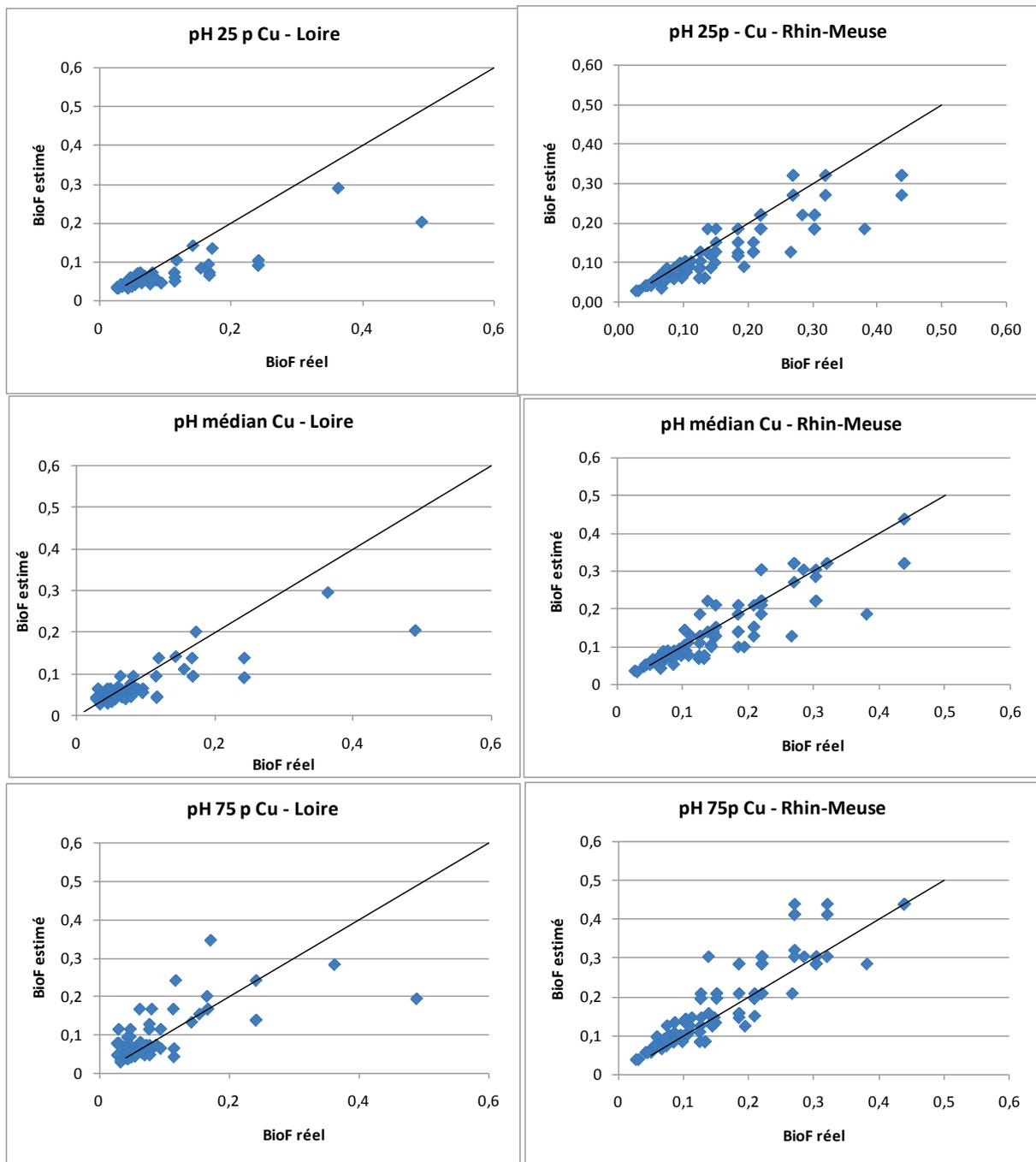
Masse d'eau	BioF moyen Cu	BioF moyen Ni	BioF moyen Zn
Alyse	0,32	0,49	0,79
Alzette	0,09	0,46	0,37
Augraben	0,15	0,73	0,54
Blies	0,11	0,67	0,54
Brenon	0,19	0,73	0,44
Bruche	0,13	0,80	0,83
Chiers	0,16	0,73	0,48
Doller	0,18	0,75	0,89
Ehn	0,09	0,54	0,52
Fecht	0,11	0,68	0,74
Givonne	0,20	0,85	0,77
Horn	0,08	0,58	0,63
Ill	0,22	0,85	0,60
Lauch	0,22	0,84	0,79
Lauter	0,13	0,73	0,83
Leisbach	0,09	0,52	0,35
Loison	0,14	0,62	0,41
Madon	0,19	0,80	0,48
Meurthe	0,10	0,57	0,67
Meuse	0,21	0,80	0,49
Moder	0,09	0,57	0,46
Moselle	0,10	0,64	0,48
Nied	0,09	0,57	0,37
Orne	0,12	0,63	0,47
Othain	0,07	0,46	0,35
Pienne	0,19	0,81	0,53
Remel	0,15	0,64	0,39
Rhin	0,18	0,78	0,57
Rosselle	0,03	0,24	0,22
Ruisseau_Apach	0,18	0,79	0,46
Ruisseau quatre moulins	0,65	1,00	0,76
Sarre	0,10	0,52	0,48
Sauer	0,12	0,57	0,76
Seille	0,08	0,51	0,35
Souffel	0,10	0,64	0,44
Thur	0,20	0,90	0,81
Zorn	0,14	0,65	0,72

Moyenne des BioF Cu, Ni et Zn pour les masses d'eau de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne

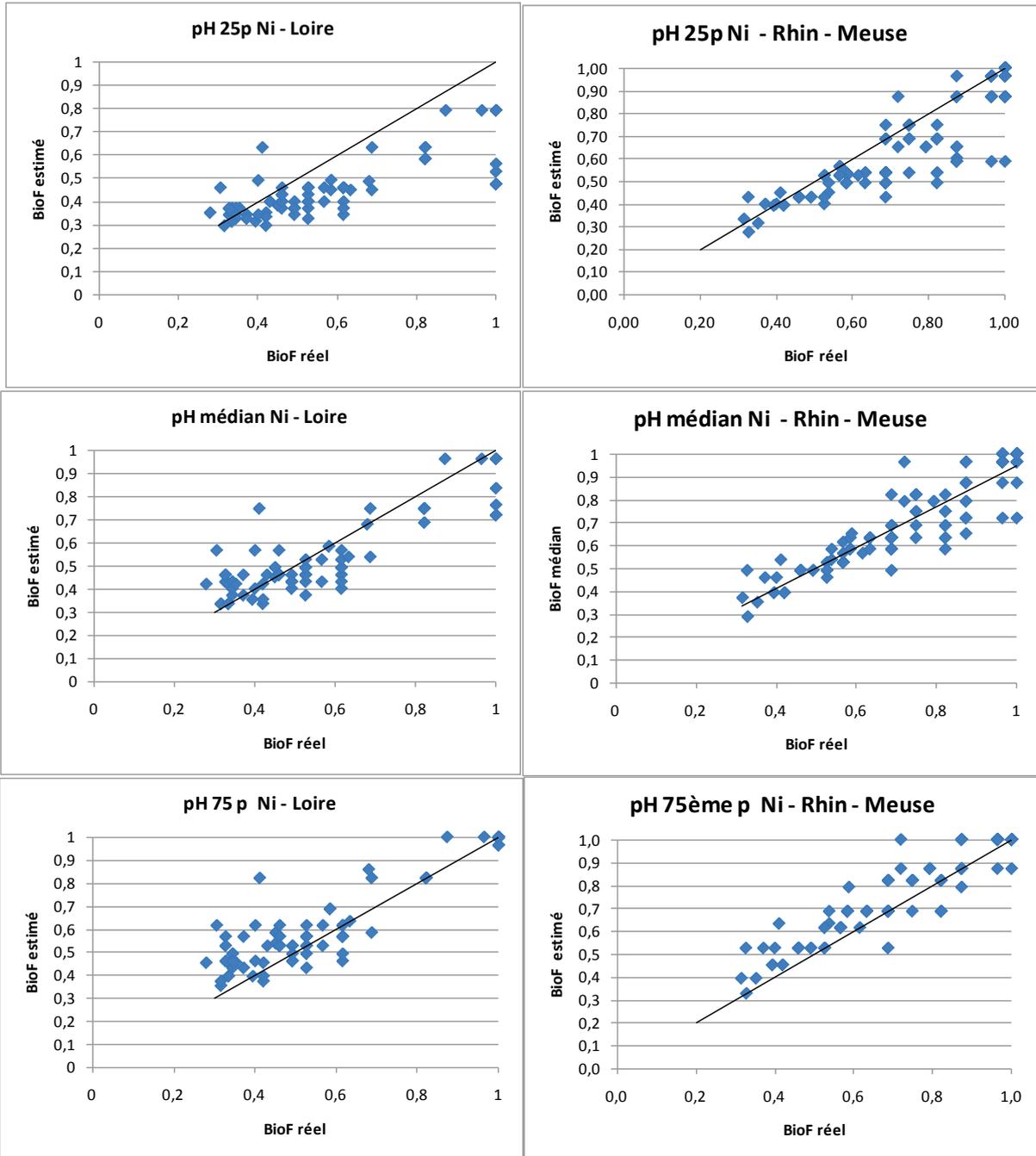
Masse d'eau	BioF moyen Cu	BioF moyen Ni	BioF moyen Zn
Aix	0,05	0,46	0,42
Alagnon	0,09	0,68	0,55
Allier	0,09	0,59	0,56
Ance	0,05	0,43	0,48
Arroux	0,06	0,48	0,42
Aumance	0,04	0,33	0,32
Besbre	0,08	0,53	0,53
Boron	0,06	0,51	0,39
Bouble	0,06	0,44	0,48
Bourbince	0,04	0,36	0,32
Cher	0,04	0,41	0,35
Coise	0,06	0,52	0,47
Desges	0,08	0,58	0,71
Dore	0,05	0,42	0,51
Dree	0,07	0,44	0,35
Furan	0,04	0,28	0,31
Jolan	0,05	0,49	0,50
Lignon_en_velay	0,08	0,58	0,53
Loire	0,08	0,54	0,48
Mesvrin	0,04	0,43	0,46
Moine	0,03	0,24	0,31
Nievre	0,29	0,96	0,57
Œil	0,03	0,28	0,30
Sichon	0,15	0,73	0,63
Sioule	0,08	0,55	0,56
Sioulet	0,05	0,46	0,45
Sornin	0,07	0,55	0,43
Tardes	0,05	0,41	0,35
Termin	0,06	0,44	0,48
Voueize	0,03	0,31	0,28

ANNEXE 4 : GRAPHES VALEURS MANQUANTES

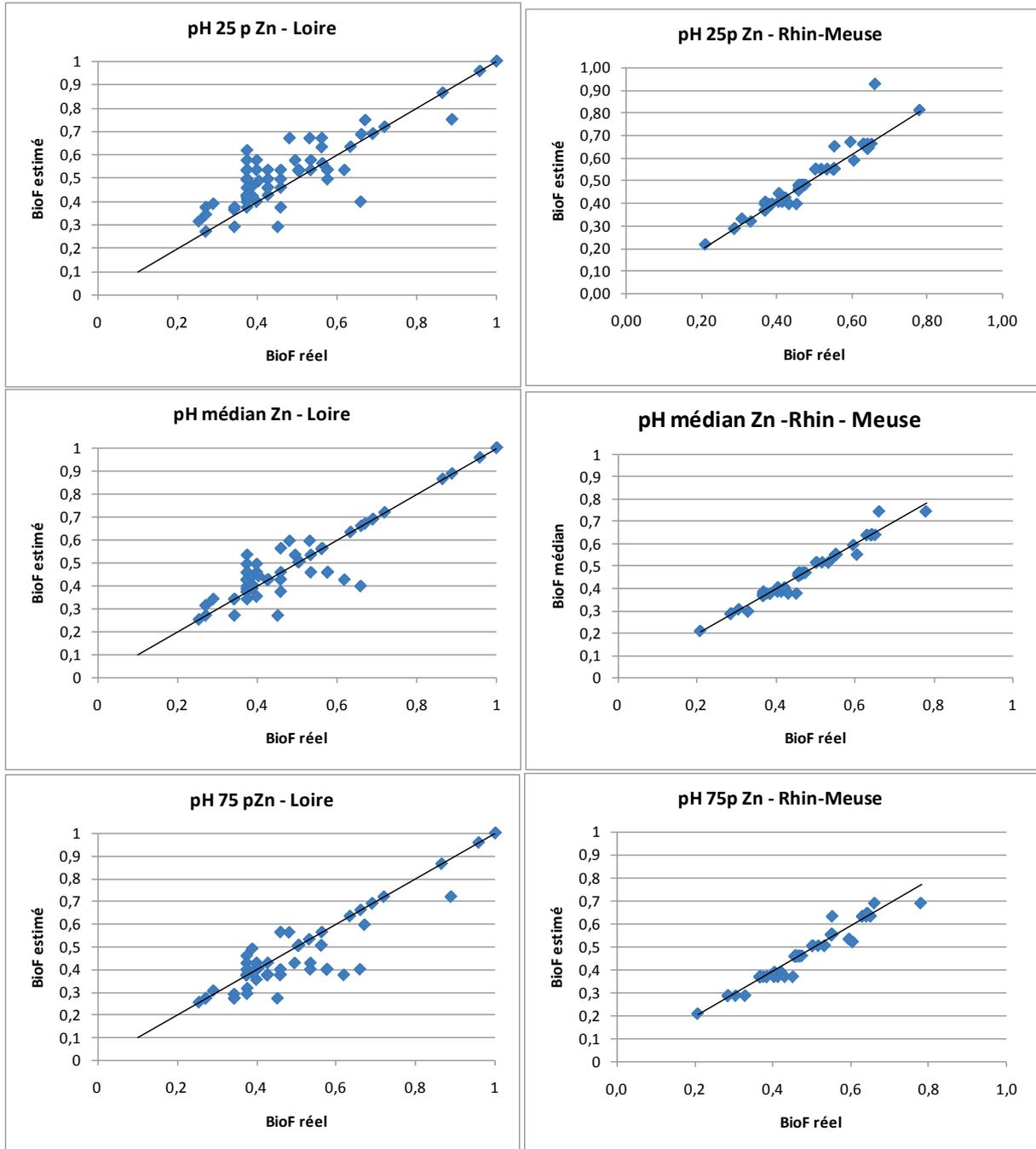
Influence de la valeur de substitution en cas de valeur manquante **pour le pH** pour le **cuivre**.



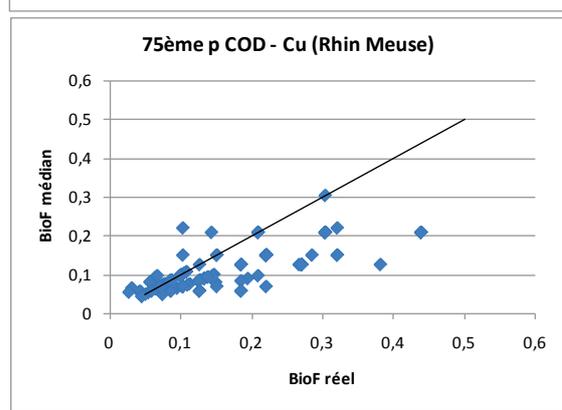
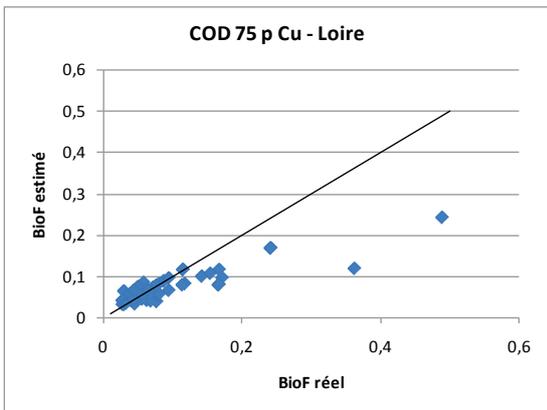
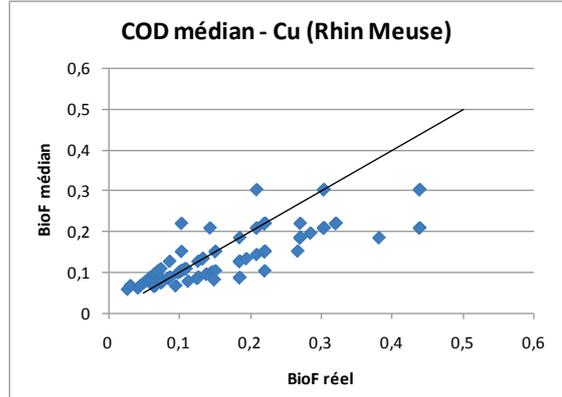
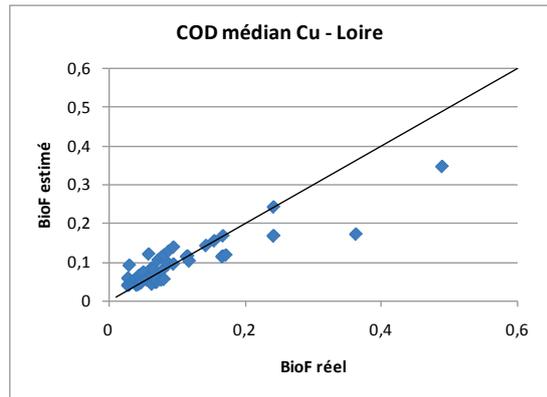
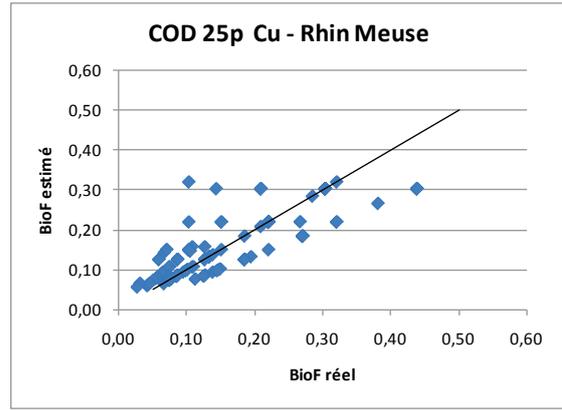
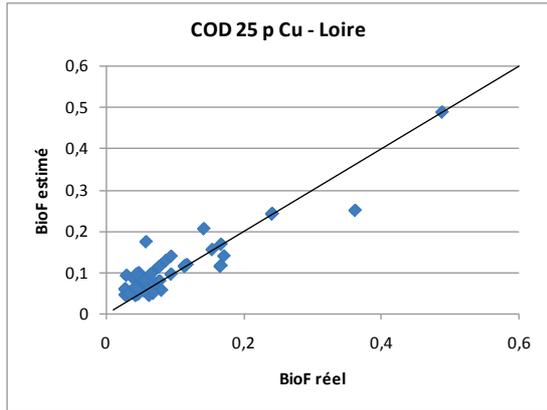
Influence de la valeur de substitution en cas de valeur manquante pour le pH pour le nickel.



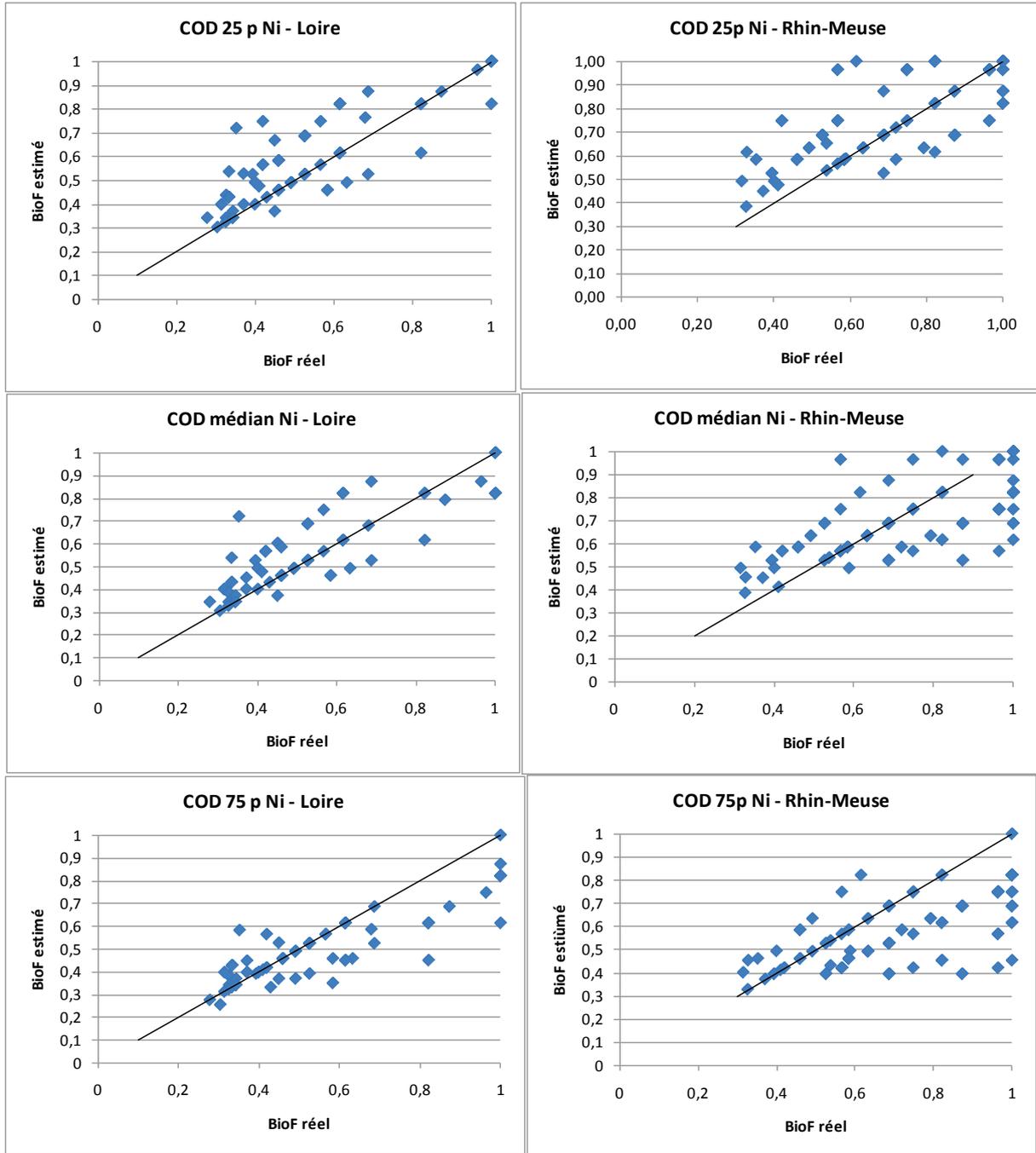
Influence de la valeur de substitution en cas de valeur manquante **pour le pH** pour le zinc.



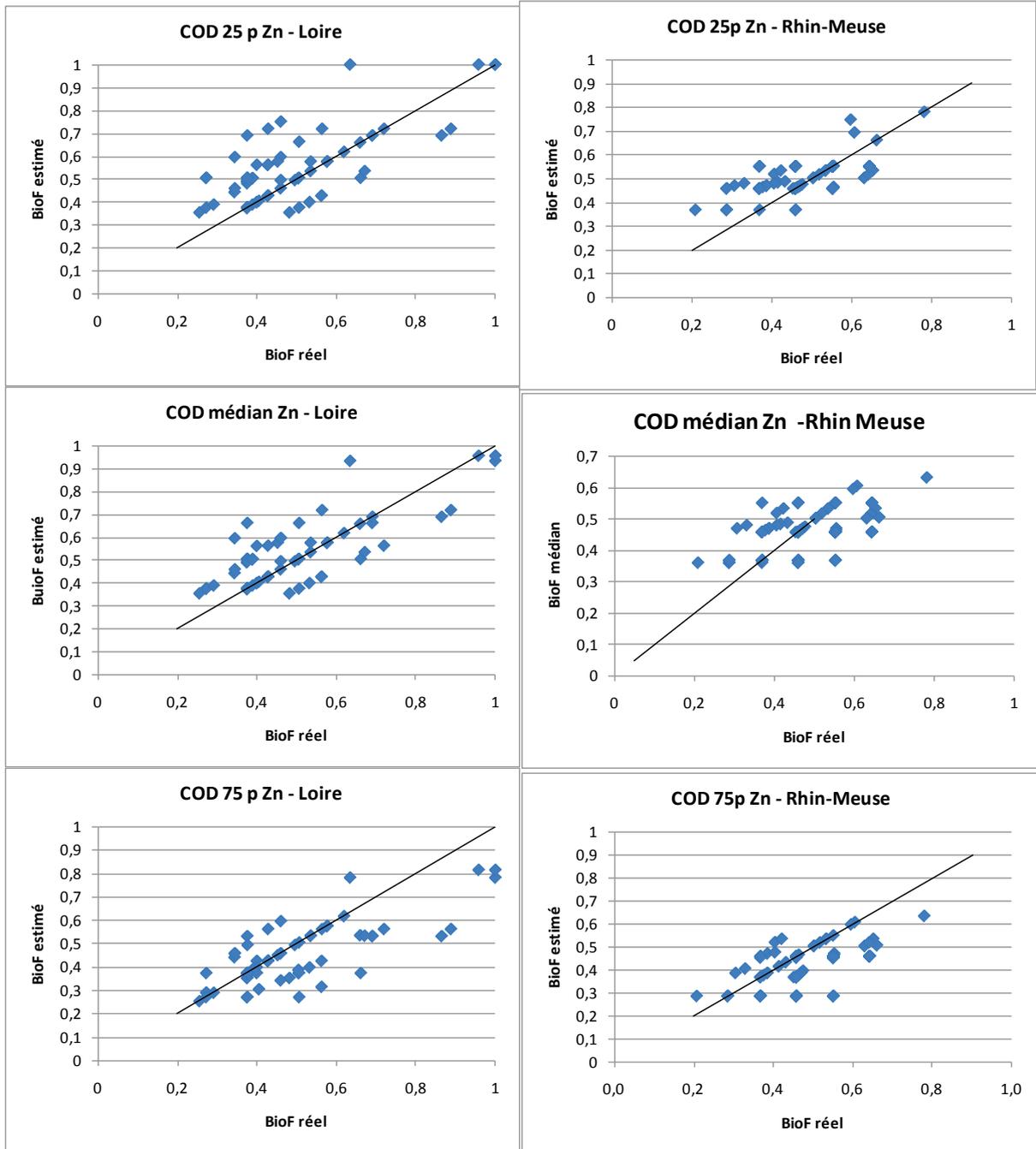
Influence de la valeur de substitution en cas de valeur manquante **pour le COD** pour le **cuivre**.



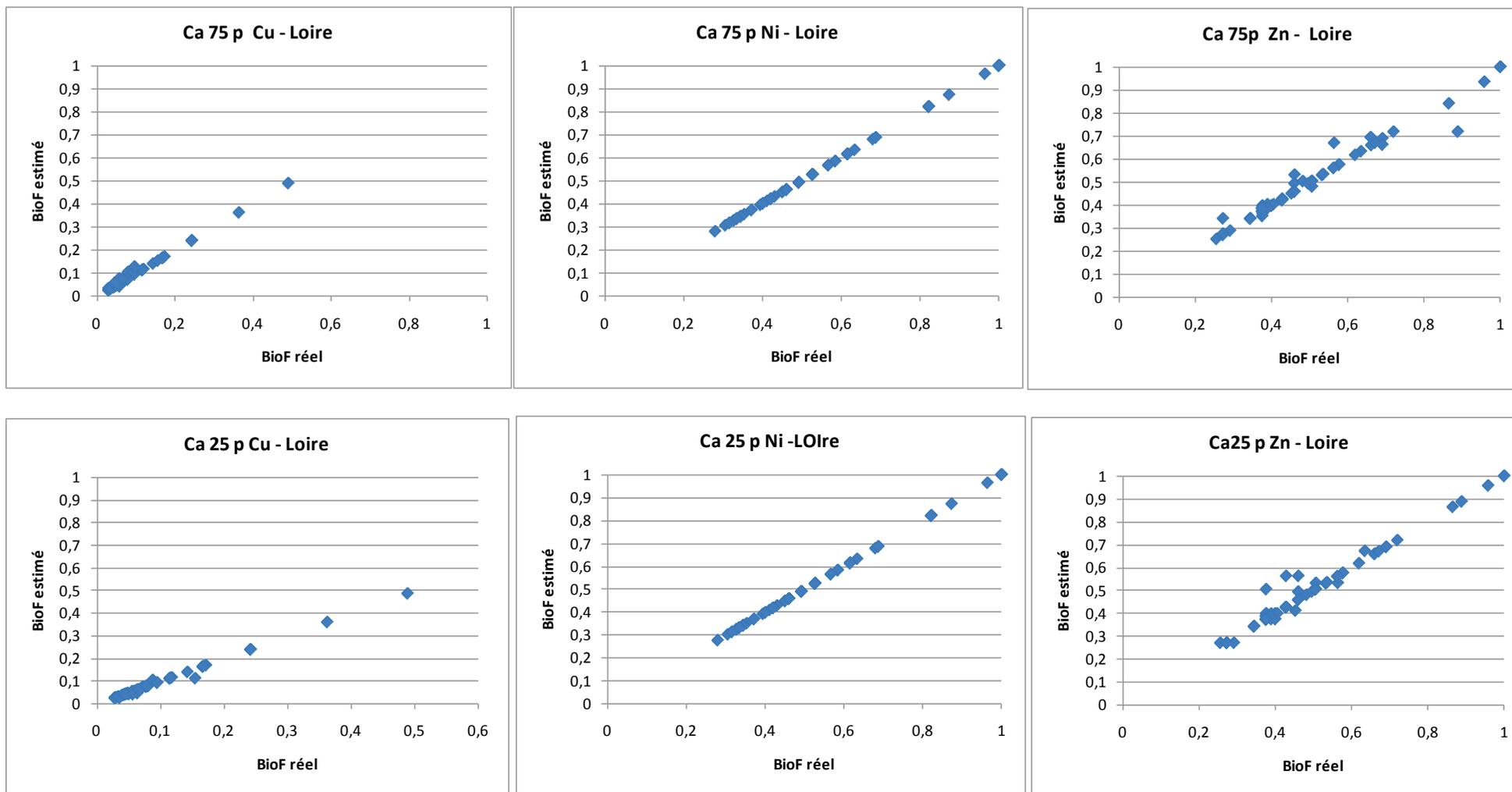
Influence de la valeur de substitution en cas de valeur manquante **pour le COD** pour le **nickel**.



Influence de la valeur de substitution en cas de valeur manquante pour le COD pour le zinc.



Influence de la valeur de substitution en cas de valeur manquante **pour Ca** pour les **3 métaux**.



ANNEXE 5 : IMPACT DE L'UTILISATION DES VALEURS MOYENNES DANS LES BLM

Sample Number	Date	Measured Copper Conc (dissolved) [µg/L]	Measured Nickel Conc (dissolved) [µg/L]	Measured Zinc Conc (dissolved) [µg/L]	pH	DOC [mg/L]	Ca [mg/L]	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Copper Conc [µg/L]	RCR	Notes	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Nickel Conc (µg/L)	RCR	Notes	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Zinc Conc (µg/L)	RCR	Notes
2116000	06/11/2007	1	1	6	8,1	4,4	100	9,70	0,10	0,10	0,10	Y	3,53	0,57	0,57	0,28	Y	29,56	0,37	2,21	0,20	Y
2116000	09/08/2007	2	1	8	7,9	3,4	96	7,90	0,13	0,25	0,25	Y	2,91	0,69	0,69	0,34	Y	23,75	0,46	3,67	0,34	Y
2116000	22/05/2007	2	1	11	8,2	2,5	97	3,29	0,30	0,61	0,61	Y	2,00	1,00	1,00	0,50	Y	19,76	0,55	6,07	0,56	Y
2116000	22/02/2007	2	2	13	7,8	2	100	6,32	0,16	0,32	0,32	Y	2,52	0,79	1,59	0,79	Y	19,70	0,55	7,19	0,66	Y
2116000	2007	1,75	1,25	9,5	8	3,075	98,25	7,90	0,13	0,22	0,22	Y	2,91	0,69	0,86	0,43	Y	23,75	0,46	4,36	0,40	Y

ZOOM

Valeurs individuelles hors gammes signalées

??
Aucun signal pour la moyenne

RESULTS (Copper)					RESULTS (Nickel)					RESULTS (Zinc)				
Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Copper Conc [µg/L]	RCR	Notes	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Nickel Conc (µg/L)	RCR	Notes	Local EQS (dissolved) [µg/L]	BioF	Bioavailable Zinc Conc (µg/L)	RCR	Notes
9,70	0,10	0,10	0,10	Y	The measured Ca is above the upper end of the validated range for Cu. The Local EQS has been calculated using a Ca concentration from within the validated range, which is selected based on the measured pH, DOC and Ca in the sample. 93mg/L. Please refer to www.bio-met.net for further information and guidance on how to correctly interpret these results. □	29,56	0,37	2,21	0,20	Y	23,75	0,46	3,67	0,34
7,90	0,13	0,25	0,25	Y		19,76	0,55	6,07	0,56	Y				
3,29	0,30	0,61	0,61	Y		19,70	0,55	7,19	0,66	Y				
6,32	0,16	0,32	0,32	Y		23,75	0,46	4,36	0,40	Y				
7,90	0,13	0,22	0,22	Y										

The measured pH is above the upper end of the validated range for Zn. The Local EQS has been calculated using a pH value from within the validated range, which is selected based on the measured pH, DOC and Ca in the sample. 8. Please refer to www.bio-met.net for further information and guidance on how to correctly interpret these results. □

ANNEXE 6 : RESULTATS OBTENUS POUR LA BIODISPONIBILITE DU CADMIUM

Masse d'eau	code station	date	Concentration Cd (µg/L)	dureté totale (°F)	dureté totale (mg CaCO3/L)	classe	Commentaires
LA MOSELLE SIERCK	02094900	19/12/2006	0,06	50,00	500	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	23/11/2006	0,04	43,00	430	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	24/10/2006	0,01	41,00	410	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	28/09/2006	0,06	55,00	550	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	11/05/2006	0,04	64,00	640	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	11/04/2006	0,02	57,00	570	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	13/03/2006	0,05	60,00	600	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	13/02/2006	0,03	53,00	530	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	19/01/2006	0,07	53,00	530	5	≤ NQE-CMA
		Moyenne	0,042	53	529	5	≤ NQE-MA

Masse d'eau	code station	date	Concentration Cd (µg/L)	dureté totale (°F)	dureté totale (mg CaCO3/L)	classe	Commentaires
LA MOSELLE SIERCK	02094900	20/12/2005	0,13	56,00	560	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	21/11/2005	0,06	60,00	600	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	24/10/2005	0,02	58,00	580	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	26/09/2005	0,09	55,00	550	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	03/08/2005	0,02	51,00	510	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	06/07/2005	0,04	48,00	480	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	08/06/2005	0,03	53,00	530	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	09/05/2005	0,02	56,00	560	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	11/04/2005	0,07	70,00	700	5	≤ NQE-CMA
LA MOSELLE SIERCK	02094900	22/02/2005	0,06	53,00	530	5	≤ NQE-CMA
		moyenne	0,054	56	560	5	≤ NQE-MA

Masse d'eau	code station	date	Concentration Cd (µg/L)	dureté totale (°F)	dureté totale (mg CaCO3/L)	classe	Commentaires
LA FECHT GUEMAR	02021000	16/02/2006	0,2	7,00	70	3	≤ NQE-CMA
LA LAUCH HERRLISHEIM-PRES-COLMAR	02018000	16/02/2006	0,3	12,00	120	4	≤ NQE-CMA
LA MEURTHE DAMELEVIERS	02070250	23/11/2006	0,03	10	100	4	≤ NQE-CMA
LA MEURTHE DAMELEVIERS	02070250	28/09/2006	0,04	10	100	4	≤ NQE-CMA
LA MEURTHE DAMELEVIERS	02070250	04/07/2006	0,02	11	110	4	≤ NQE-CMA
LA MEURTHE DAMELEVIERS	02070250	11/05/2006	0,02	9	90	3	≤ NQE-CMA
LA MEURTHE DAMELEVIERS	02070250	13/03/2006	0,01	17	170	4	≤ NQE-CMA
LA MEURTHE DAMELEVIERS	02070250	19/01/2006	0,05	17	170	4	≤ NQE-CMA
		moyenne	0,028	12	123	4	≤ NQE-MA

Masse d'eau	code station	date	Concentration Cd (µg/L)	dureté totale (°F)	dureté totale (mg CaCO3/L)	classe	Commentaires
LA MEUSE GONCOURT	02106600	19/12/06 12:40:00,000 000000	0,05	22	220	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	23/11/06 09:30:00,000 000000	0,06	22	220	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	24/10/06 11:05:00,000 000000	0,03	17	170	4	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	04/07/06 07:00:00,000 000000	0,05	24	240	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	11/05/06 08:45:00,000 000000	0,02	18	180	4	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	11/04/06 12:50:00,000 000000	0,16	20	200	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	13/02/06 13:30:00,000 000000	0,05	28	280	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	19/01/06 07:40:00,000 000000	0,06	29	290	5	≤ NQE-CMA
		moyenne	0,06	22,5	225	5	≤ NQE-MA

Masse d'eau	code station	date	Concentration Cd (µg/L)	dureté totale (°F)	dureté totale (mg CaCO3/L)	classe	Commentaires
LA MEUSE GONCOURT	02106600	04/08/03 09:15:00,000 000000	1	22	220	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	26/12/02 11:20:00,000 000000	1	13	130	4	≥ NQE-CMA

Masse d'eau	code station	date	Concentration Cd (µg/L)	dureté totale (°F)	dureté totale (mg CaCO3/L)	classe	Commentaires
LA MEUSE GONCOURT	02106600	20/12/05 08:05:00,000 000000	0,02	29	290	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	21/11/05 09:35:00,000 000000	0,03	29	290	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	24/10/05 09:00:00,000 000000	0,02	28	280	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	26/09/05 10:05:00,000 000000	0,14	24	240	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	31/08/05 09:50:00,000 000000	0,05	28	280	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	03/08/05 12:15:00,000 000000	0,02	24	240	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	06/07/05 11:30:00,000 000000	0,02	27	270	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	08/06/05 08:20:00,000 000000	0,02	27	270	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	11/04/05 10:15:00,000 000000	0,02	22	220	5	≤ NQE-CMA
LA MEUSE GONCOURT	02106600	17/03/05 10:05:00,000 000000	0,03	21	210	5	≤ NQE-CMA
		moyenne	0,037	26	259	5	≤ NQE-MA

Masse d'eau	code station	date	Concentration Cd (µg/L)	dureté totale (°F)	dureté totale (mg CaCO3/L)	classe	Commentaires
LA SARRE GROSBLIEDERS TROFF (AMONT)	02100150	23/11/06 09:40:00,000 000000	0,04	27	270	5	≤ NQE-CMA
LA SARRE GROSBLIEDERS TROFF (AMONT)	02100150	28/09/06 11:25:00,000 000000	0,09	27	270	5	≤ NQE-CMA
LA SARRE GROSBLIEDERS TROFF (AMONT)	02100150	04/07/06 08:20:00,000 000000	0,02	24	240	5	≤ NQE-CMA
LA SARRE GROSBLIEDERS TROFF (AMONT)	02100150	11/05/06 11:45:00,000 000000	0,02	25	250	5	≤ NQE-CMA
LA SARRE GROSBLIEDERS TROFF (AMONT)	02100150	13/03/06 11:55:00,000 000000	0,04	30	300	5	≤ NQE-CMA
LA SARRE GROSBLIEDERS TROFF (AMONT)	02100150	19/01/06 12:30:00,000 000000	0,31	30	300	5	≤ NQE-CMA
		moyenne	0,087	27	272	5	≤ NQE-MA

Masse d'eau	code station	date	Concentration Cd (µg/L)	dureté totale (°F)	dureté totale (mg CaCO3/L)	classe	Commentaires
LE MADON XEUILLEY	02058000	23/11/06 08:50:00,000 000000	0,04	19	190	4	≤ NQE-CMA
LE MADON XEUILLEY	02058000	28/09/06 09:25:00,000 000000	0,02	69	690	5	≤ NQE-CMA
LE MADON XEUILLEY	02058000	19/01/06 09:30:00,000 000000	0,02	60	600	5	≤ NQE-CMA
		moyenne	0,027	49	493	5	≤ NQE-MA

Masse d'eau	code station	date	Concentration Cd (µg/L)	dureté totale (°F)	dureté totale (mg CaCO3/L)	classe	Commentaires
LE RHIN LAUTERBOUR G-KARLSRUHE	02047300	18/02/08 06:30:00,000 000000	0,02	dureté non disponible			≤ NQE-CMA
LE RHIN LAUTERBOUR G-KARLSRUHE	02047300	14/04/08 06:20:00,000 000000	0,02	dureté non disponible			≤ NQE-CMA
LE RHIN LAUTERBOUR G-KARLSRUHE	02047300	24/11/08 06:25:00,000 000000	0,02	dureté non disponible			≤ NQE-CMA
LE RHIN LAUTERBOUR G-KARLSRUHE	02047300	22/12/08 06:45:00,000 000000	0,02	dureté non disponible			≤ NQE-CMA

ANNEXE 7 : RESULTATS OBTENUS POUR LA BIODISPONIBILITE DU PLOMB

		Pb (µg/L)	COD (mg/L)	PNEC site (µg/L)	Commentaires
Station 02046000 La Sauer AERM	20/12/07	0,2	4,1	4,9	[Pb]diss < NQE-CMA
	10/12/07	0,2	8,4	10,1	[Pb]diss < NQE-CMA
	06/11/07	0,2	2,5	3,0	[Pb]diss < NQE-CMA
	11/10/07	0,2	3,3	4,0	[Pb]diss < NQE-CMA
	13/09/07	0,2	3	3,6	[Pb]diss < NQE-CMA
	16/08/07	0,2	5,7	6,8	[Pb]diss < NQE-CMA
	16/07/07	0,2	4,8	5,8	[Pb]diss < NQE-CMA
	21/06/07	0,7	5,5	6,6	[Pb]diss < NQE-CMA
	22/05/07	0,2	4,1	4,9	[Pb]diss < NQE-CMA
	26/04/07	0,2	3,1	3,7	[Pb]diss < NQE-CMA
	26/03/07	0,2	8,9	10,7	[Pb]diss < NQE-CMA
	01/03/07	17	7,9	9,5	[Pb]diss > NQE-CMA
	moyenne	1,6	5,1	6,1	[Pb]moy < PNEC site
	<hr/>				
02047500 La Lauter AERM	20/12/2007	0,2	1,4	1,7	[Pb]diss < NQE-CMA
	10/12/2007	0,2	3,8	4,6	[Pb]diss < NQE-CMA
	06/11/2007	0,2	1,4	1,7	[Pb]diss < NQE-CMA
	11/10/2007	0,2	1,5	1,8	[Pb]diss < NQE-CMA
	10/09/2007	0,2	1,5	1,8	[Pb]diss < NQE-CMA
	16/08/2007	0,2	2,5	3,0	[Pb]diss < NQE-CMA
	16/07/2007	0,2	2,3	2,8	[Pb]diss < NQE-CMA
	21/06/2007	0,2	2,5	3,0	[Pb]diss < NQE-CMA
	22/05/2007	0,2	1,9	2,3	[Pb]diss < NQE-CMA
	26/04/2007	0,2	1,3	1,6	[Pb]diss < NQE-CMA
	26/03/2007	0,2	1,9	2,3	[Pb]diss < NQE-CMA
	01/03/2007	14	3,8	4,6	[Pb]diss < NQE-CMA
	moyenne	1,4	2,2	2,6	[Pb]moy < PNEC site
<hr/>					
04008000 Furan AELB	05/12/2007	1	6,7	8,0	[Pb]diss < NQE-CMA
	15/11/2007	0,5	8,5	10,2	[Pb]diss < NQE-CMA
	11/10/2007	2	8,1	9,7	[Pb]diss < NQE-CMA
	19/09/2007	1	5,7	6,8	[Pb]diss < NQE-CMA
	29/08/2007	60	8,8	10,6	[Pb]diss > NQE-CMA
	19/07/2007	2	7,6	9,1	[Pb]diss < NQE-CMA
	18/06/2007	2	6,2	7,4	[Pb]diss < NQE-CMA
	25/05/2007	0,5	5	6,0	[Pb]diss < NQE-CMA
	11/04/2007	3	12	14,4	[Pb]diss < NQE-CMA
	08/03/2007	5	10	12,0	[Pb]diss < NQE-CMA
	15/02/2007	15	7,2	8,6	[Pb]diss > NQE-CMA
	24/01/2007	5	6,5	7,8	[Pb]diss < NQE-CMA
	moyenne	8,1	7,7	9,2	[Pb]moy < PNEC site

Onema
Hall C – Le Nadar
5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Ineris
Parc Technologique Alata
BP 2
60550 Verneuil-en-Halatte
03 44 55 66 77
www.ineris.fr